



Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides

Jessica Picard

► To cite this version:

Jessica Picard. Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2015. Français. NNT : 2015DI-JOS017 . tel-01207168

HAL Id: tel-01207168

<https://theses.hal.science/tel-01207168>

Submitted on 30 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline : Physique – Chimie

Par

Jessica PICARD

22 janvier 2015

Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères et plutonifères solides

Directeur de thèse
Olivier MUSSET

Jury

OMENETTO Nicoló, Professeur, University of Florida
FATTAHI-VANANI Massoud, Professeur, Subatech
MUSSET Olivier, Professeur, Université de Bourgogne
OLTRA Roland, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bourgogne
SIRVEN Jean-Baptiste, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay
METIVIER Vincent, Enseignant-Chercheur, Subatech
CARDONA Danièle, Ingénieure, CEA Valduc
MAUCHIEN Patrick, Ingénieur, CEA Saclay

Rapporteur
Rapporteur
Directeur
Président
Examineur
Examineur
Invité
Invité

©2015

A ma famille

Remerciements

Voilà, la soutenance est passée ... La thèse est terminée ... Les dernières retouches au manuscrit sont faites ... Et maintenant, il me reste plus qu'une dernière chose à écrire pour finir ce manuscrit, les remerciements !

A Jean-Baptiste Sirven qui a été en première ligne du début à la fin de ma thèse, un très grand merci ! Tu m'as conseillé et guidé tout en étant aussi à l'écoute de mes idées et en me laissant être autonome. Merci beaucoup à Danièle Cardona qui a été d'une grande aide tout au long de ces années. Merci aussi à Olivier Musset pour avoir accepté de diriger ma thèse. J'ai beaucoup appris à vos côtés et je pense que l'on a formé une bonne équipe. Vos encouragements, vos conseils et vos connaissances en LIBS, laser, chimie nucléaire et autres m'ont été très précieux tout au long de ces trois années. Je n'oublie pas non plus votre sympathie, votre gentillesse, votre bonne humeur et votre disponibilité. J'ai également beaucoup apprécié nos discussions, qu'elles soient scientifiques ou non, et j'espère que nous aurons l'occasion à nouveau de travailler ensemble. Je remercie aussi Jean-Charles Hubinois pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir confiée ce projet de thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Nicoló Omenetto et Massoud Fattahi-Vanani d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Vincent Métivier, Roland Oltra et Patrick Mauchien, les autres membres du jury.

Ce que je retiendrais aussi de ces années, ce sont les rencontres que j'ai pu faire au sein des laboratoires d'accueil et au détour d'un couloir ou d'un café ! Je pense bien sûr à la super équipe LIBS du LANIE avec Nadine, Daniel, Jean-Luc, Evelyne et avec une mention spéciale pour Céline qui m'a donné plusieurs coups de main pour mon montage expérimental et mes manip mais aussi pour l'animation du Staff Café. A Maria, courage pour la fin de ta thèse et continue à garder le sourire et ta bonne humeur. Je pense aussi aux autres membres du LANIE et à ceux du LISL et du LCA : Laurent, François, Christian, Eric, Barbara, Daniel, Guy, Olivier, Wilfried, Lucille, Pascal, François, Laure, Hervé, Georges, Liana, Cécile, Rawad, Sang, Van De, Pierre, Tiphane, Martine, Jérôme, Yasmine, Michel, Guillaume, Anne-Cécile, Anne, Lé Vi, Romain, Guillaume, Nelly, Cédric, Céline, Alain, Didier, Philippe, Karine, Dominique, Gregory, Sylviane ... que je remercie pour leur accueil, leur sympathie et les très bons moments passés ensemble.

Une thèse demande aussi de l'investissement personnel et je n'étais pas toujours très disponible pour mon entourage même si je souhaitais le contraire. Je voudrais donc dire merci à mes amis, à ma famille et à Damien d'avoir été compréhensif, mais aussi pour m'avoir soutenue, encouragée, et remontée le moral dans les moments difficiles (heureusement, ils ont été peu nombreux !), et ce, à longue distance !

Enfin, je remercie mes responsables de laboratoires et de services pour m'avoir permis de faire ma thèse au sein de leurs équipes et la région Bourgogne pour son financement.

Résumé

Avec l'objectif de mettre en œuvre une technique d'analyse en ligne rapide pour le contrôle qualité de matériaux nucléaires métalliques solides, la spectrométrie de plasma créé par laser (LIBS) est développée pour l'analyse quantitative de l'uranium et du plutonium. Etant donné que ces matrices ont un spectre d'émission très dense dans l'UV-Visible, le domaine spectral Vacuum Ultra-Violet (VUV), moins riche en raies donc a priori plus favorable à des fins analytiques, est exploré.

Le but de cette thèse est de réaliser le développement analytique de la LIBS dans le VUV pour l'analyse quantitative d'impuretés dans des matériaux nucléaires métalliques solides, dans une gamme de concentration comprise entre 500 et 5000 ppm et avec une incertitude de 3 %. Pour cela, quatre étapes ont été définies.

En premier lieu, principalement pour des raisons pratiques et de sécurité, en préalable à l'analyse LIBS de matériaux nucléaires, il est généralement préférable de faire des expériences sur des substituts non radioactifs. En supposant que l'influence des variations de la masse ablatée sur les fluctuations du signal LIBS est prépondérante par rapport à celles de la température du plasma, il est pertinent de rechercher un substitut des matériaux d'intérêt du point de vue de l'ablation laser. Ainsi, une étude complète de l'ablation laser de plusieurs métaux a été réalisée et a permis de construire un modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation. Avec ce modèle, l'acier inoxydable et le titane ont été définis comme les matériaux de substitution du plutonium et de l'uranium pour l'ablation laser.

En second lieu, les performances analytiques d'un montage LIBS-VUV ont été optimisées pour plusieurs éléments d'intérêt (fer, vanadium, nickel, manganèse) dans quatre matrices (titane, acier inoxydable, cuivre et aluminium). Etant donné que le VUV est un domaine spectral relativement inexploré, les raies d'émission, et les interférences spectrales possibles, ont été particulièrement étudiées. Après l'optimisation des conditions expérimentales, deux méthodes d'étalonnage, direct et utilisant un étalon interne (fourni par une raie de la matrice), sont utilisées pour déterminer les performances analytiques du montage expérimental. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'étalonnage interne. Ainsi, les limites de quantification obtenues pour différents métaux sont de l'ordre de quelques centaines de ppm pour les matrices étudiées, ce qui valide ainsi l'objectif d'une quantification des impuretés à une concentration comprise entre 500 et 5000 ppm. L'incertitude est comprise entre 4 % et 8 % et est inférieure à 3 % dans les meilleurs cas.

Ensuite, un transfert d'étalonnage entre les différentes matrices a été étudié, consistant à corriger les signaux par l'efficacité d'ablation des matériaux pour tenter de compenser les effets de matrice. Une normalisation du signal net de l'élément nickel mesuré dans trois matrices a été proposée. Les premiers résultats obtenus ne sont pas probants et par conséquent, cette étude doit être plus approfondie.

Après la thèse, le développement analytique réalisé sur les matériaux de substitution sera appliqué au cas d'une matrice nucléaire, l'uranium appauvri, afin de quantifier certaines impuretés. De là, la faisabilité de notre approche pour le contrôle de matériaux nucléaires sur les lignes de production pourra être évaluée.

Abstract

With the objective to implement a fast, online analysis technique for quality control of solid metal nuclear materials, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique is developed for quantitative analysis in uranium and plutonium. Since these matrices have a very dense emission spectrum in the UV-Visible range, the Vacuum Ultra-Violet (VUV) spectral range, less rich in lines thus a priori more favourable for analytical purposes, is explored.

The aim of this thesis is to perform the analytical development of LIBS in the VUV for quantitative analysis of impurities in solid metal nuclear materials in the 500-5000 ppm concentration range with an uncertainty of 3 %. For that purpose, four steps were defined.

First, for practical and safety reasons, prior to LIBS analysis of nuclear materials, it is generally better to perform experiments on surrogate ones. Assuming that the influence of the ablated mass variations on the LIBS signal fluctuations is predominant compared to those of the plasma temperature, it is relevant to seek a surrogate of material of interest from the viewpoint of the ablated mass. Thus, a complete study of laser ablation of several metals was realised and enabled to build a predictive model of the ablation efficiency. With this model, titanium and stainless steel were defined as surrogate materials of plutonium and uranium for laser ablation.

Secondly, the VUV-LIBS setup analytical performances were optimized for several elements of interest (iron, vanadium, nickel and manganese) in four matrices (titanium, stainless steel, copper and aluminium). Since the VUV is a relatively unexplored spectral range, the choice of analytical emission lines, and possible spectral interferences, were particularly investigated. After optimization of experimental conditions, two calibration methods, direct and using an internal standard (matrix line), are used to determine the analytical performances of the experimental setup. The best results were obtained with the internal calibration. Hence, the limits of quantification obtained for different metals are of the order of a few hundreds of ppm for all studied matrices, which validates the objective of impurities quantitation in the 500-5000 ppm range. Uncertainty is between 4 % and 8 %, and lower than 3 % in the best cases.

Then, the calibration transfer between the four matrices was studied, consisting in correcting the signal by the materials ablation efficiency to try to compensate for matrix effects. A normalization of the nickel net signal measured in three matrices was presented. The first results are not convincing, and this study shall be deepened.

After the thesis, the calibration transfer methodology will be validated by measurements on depleted uranium in order to quantify impurities. Hence, the feasibility of our approach for the control of nuclear materials on the production line will be evaluated.

Table des matières

Remerciements.....	v
Résumé	vii
Abstract.....	ix
Liste des tableaux	xv
Liste des figures.....	xviii
Introduction générale.....	25
Etat de l'art des techniques d'analyse des matériaux nucléaires solides.....	27
I.1. Introduction	27
I.2. Généralités	28
I.2.a. Domaines d'utilisation des matériaux nucléaires solides.....	28
I.2.b. Problématiques analytiques.....	28
I.2.c. Spécificités des matériaux nucléaires	29
I.3. Préparation des échantillons	30
I.3.a. Dissolution acide	31
I.3.b. Les différentes séparations possibles	31
I.3.c. Avantages et inconvénients	32
I.4. Spectrométrie d'émission atomique	33
I.4.a. Principe de la spectrométrie d'émission atomique	33
I.4.b. Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par couplage.....	33
I.4.c. Spectrométrie à décharge lumineuse	36
I.4.d. Intérêt du domaine Vacuum Ultra-Violet en spectrométrie d'émission optique.....	38
I.4.e. Spectrométrie d'émission de fluorescence X	39
I.5. Spectrométrie d'absorption	42
I.5.a. Principe de la spectrométrie d'absorption	42
I.5.b. Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible.....	42
I.5.c. Spectrométrie d'absorption atomique à flamme et à four graphite	44
I.6. Spectrométrie de masse	46
I.6.a. Principe de la spectrométrie de masse	46
I.6.b. Spectrométrie de masse à plasma induit par couplage.....	46
I.6.c. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation	48
I.6.d. Spectrométrie de masse à décharge lumineuse	50
I.7. Spectroscopie nucléaire.....	50
I.7.a. Principe de la technique	51

I.7.b. Spectrométries alpha, bêta et gamma	51
I.7.c. Analyse par activation neutronique	53
I.8. Comparaison des performances analytiques des techniques.....	53
I.9. Cahier des charges de la thèse.....	55
I.10. Conclusion	56
Analyse de matériaux nucléaires par LIBS.....	57
II.1. Introduction	57
II.2. La LIBS	58
II.2.a. Principe de la technique	58
II.2.b. Mécanismes physiques	58
II.2.c. Avantages et inconvénients de la LIBS.....	60
II.2.d. Analyse quantitative par LIBS.....	61
II.3. Etat de l'art de l'analyse de matériaux nucléaires par LIBS	65
II.3.a. Analyse du minerai d'uranium.....	66
II.3.b. Analyse du combustible nucléaire	67
II.3.c. Analyse des déchets nucléaires.....	67
II.3.d. Surveillance environnementale.....	68
II.3.e. Analyse isotopique	68
II.4. La LIBS dans le domaine Vacuum UltraViolet.....	70
II.4.a. Motivations et description	70
II.4.b. Effets de la pression sur le plasma	71
II.4.c. Etat de l'art de la LIBS-VUV.....	72
II.5. Conclusion	76
Montage expérimental.....	78
III.1. Introduction	78
III.2. Présentation générale	78
III.3. Le laser	80
III.3.a. Description	80
III.3.b. Caractérisation	81
III.3.c. Mise en forme et focalisation du faisceau laser.....	84
III.4. L'enceinte à vide	85
III.4.a. Conception	85
III.4.b. Equipements intérieur et extérieur	87
III.5. Le système de détection	89
III.5.a. Système de collecte de l'émission du plasma.....	90
III.5.b. Spectromètre optique	91

III.5.c. Détecteur	92
III.5.d. Pouvoir de résolution du système de détection.....	94
III.6. Interface LabView	94
III.7. Dossier de sécurité	95
III.8. Cartes de contrôle.....	96
III.8.a. Description	96
III.8.b. Carte de contrôle : signal LIBS d'un échantillon de référence	97
III.8.c. Carte de contrôle : énergie du laser	100
III.8.d. Carte de suivi : température ambiante et pression du spectromètre	101
III.9. Conclusion	102
Détermination de matériaux simulant des matériaux nucléaires pour la LIBS-VUV....	103
IV.1. Introduction.....	103
IV.2. Influence de la température du plasma et de la masse ablatée sur le signal analytique	103
IV.3. Caractérisation expérimentale de l'ablation laser du cuivre	105
IV.3.a. Conditions opératoires	105
IV.3.b. Morphologie des cratères d'ablation.....	106
IV.3.c. Relation entre le nombre de tirs laser et le volume ablaté	109
IV.3.d. Relation entre l'énergie par impulsion et les caractéristiques du cratère d'ablation.....	110
IV.3.e. Efficacité d'ablation du cuivre à pression atmosphérique	114
IV.3.f. Conclusion	115
IV.4. Prédiction de l'efficacité d'ablation des métaux et détermination de matériaux de substitution pour l'ablation laser	116
IV.4.a. Prédiction de l'efficacité d'ablation.....	116
IV.4.b. Matériaux simulant les matériaux nucléaires pour l'ablation laser	120
IV.5. Conclusion.....	121
Analyse quantitative d'impuretés dans les matériaux simulant les matériaux nucléaires	123
V.1. Introduction.....	123
V.2. Etalons certifiés non nucléaires	124
V.2.a. Choix des analytes.....	124
V.2.b. Matériaux de Référence Certifiés	124
V.3. Choix des raies d'intérêt pour l'analyse quantitative	125
V.3.a. Critères de choix	126
V.3.b. Etude des interférences spectrales	126
V.3.c. Etude des sources de bruit.....	128

V.3.d. Raies d'intérêt à étudier	130
V.4. Optimisation du signal analytique	131
V.4.a. Paramètres influents	131
V.4.b. Mise en œuvre	132
V.4.c. Ablation laser	132
V.4.d. L'échantillon et son environnement	135
V.4.e. Le système de détection	137
V.4.f. Conditions expérimentales optimales	138
V.5. Analyse quantitative d'alliages métalliques	139
V.5.a. Traitement de données	139
V.5.b. Dosage de l'élément nickel	142
V.5.c. Dosage du fer.....	146
V.5.d. Dosage de l'élément vanadium	151
V.5.e. Dosage du manganèse	155
V.5.f. Synthèse des résultats	159
V.6. Etude du transfert d'étalonnage.....	161
V.6.a. Normalisations possibles.....	162
V.6.b. Transfert d'étalonnage d'une matrice à une autre	163
V.7. Préparation de l'analyse quantitative d'uranium appauvri métallique	165
V.7.a. Introduction	165
V.7.b. Mise en œuvre expérimentale	166
V.8. Conclusion.....	167
Conclusion générale	169
Bibliographie	174
ANNEXE A : Composition élémentaire des MRC	193

Liste des tableaux

Tableau 1 : Tableau donnant les longueurs d'ondes utilisées pour les études et les limites de détection (calculées) pour les 4 éléments légers étudiés dans des matrices non nucléaires (données extraites de la référence [2]).	39
Tableau 2 : Concentrations en carbone (ppm) des deux matrices nucléaires déterminées par GD-AES-VUV et par un analyseur gaz (données extraites de la référence [2]).	39
Tableau 3 : Evaluation de différentes techniques analytiques d'échantillons solides (partie 1).	54
Tableau 4 : Evaluation de différentes techniques analytiques d'échantillons solides (partie 2).	54
Tableau 5 : Limites de détection de quelques éléments obtenues par LIBS dans des matrices métalliques.	63
Tableau 6 : Limites de détection de quelques éléments dans des matrices nucléaires déterminées par LIBS.	67
Tableau 7 : Tableau recensant les performances obtenues pour trois éléments dans des matrices plastiques et issues des études présentées dans le paragraphe II.4.c.ii.	74
Tableau 8 : Paramètres instrumentaux issus de la littérature.	75
Tableau 9 : Fiche technique constructeur du laser impulsif BRIO.	80
Tableau 10 : Caractéristiques du monochromateur VHR1000.	92
Tableau 11 : Diamètres des zones 1, 2 et 3 (Figure 40) obtenus pour des cratères d'un tir laser à 25 et 75 GW.cm ⁻² , dans l'air à 1 bar et dans le vide.	107
Tableau 12 : Coefficients des droites de la Figure 46 associés à leurs incertitudes. La pente a des droites correspond à l'efficacité d'ablation à pression atmosphérique.	117
Tableau 13 : Coefficients des droites de la Figure 47 et leurs incertitudes. La pente a des droites correspond à l'efficacité d'ablation dans le vide.	118
Tableau 14 : Données physiques des huit métaux étudiés [191, 198, 199, 200].	120
Tableau 15 : Données physiques de l'uranium et du plutonium [191, 198, 201].	121
Tableau 16 : Exemple de contamination induite par 20 mesures à 10 tirs et à 2 mJ de quelques matériaux nucléaires.	121
Tableau 17 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Titane. Les valeurs entre parenthèses sont des estimations.	124
Tableau 18 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Aluminium.	124
Tableau 19 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Acier Inoxydable.	125
Tableau 20 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Cuivre.	125
Tableau 21 : Classement des raies d'émission de l'élément vanadium suivant l'Eq. 6 par ordre d'intérêt décroissant pour la matrice Titane et comparaison avec les matrices acier inoxydable et aluminium. La dernière colonne indique les interférences théoriquement possibles entre le vanadium et l'uranium.	130
Tableau 22 : Raies spectrales sélectionnées pour l'analyse quantitative et leurs données spectroscopiques [206].	131
Tableau 23 : Conditions expérimentales optimales pour l'analyse quantitative des quatre matrices par LIBS-VUV.	138
Tableau 24 : Résultats pour l'élément nickel dans 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R ² et	

$\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.	142
Tableau 25 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et de celle de l'élément nickel [206, 205].	144
Tableau 26 : Résultats obtenus pour l'étalonnage interne de l'élément nickel dans 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Ni sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massique. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.	146
Tableau 27 : Résultats pour l'élément fer dans 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.	148
Tableau 28 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et de celle de l'élément fer [206, 205].	149
Tableau 29 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément fer dans les 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Fe sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massique (valeur arbitraire). Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.	150
Tableau 30 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément fer dans la matrice aluminium (Figure 64) comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Fe sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massique (valeur arbitraire). La valeur entre parenthèses correspond à celle du blanc analytique.	151
Tableau 31 : Résultats pour l'élément vanadium dans deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude.	153
Tableau 32 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et pour l'élément vanadium [206, 205].	153
Tableau 33 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément vanadium dans les deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de V sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massiques pour Ti (valeur arbitraire) et à 65 % massiques pour le Fe.	154
Tableau 34 : Résultats pour l'élément manganèse dans deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. La valeur entre parenthèses correspond à celle du blanc analytique.	156

Tableau 35 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et pour l'élément manganèse [206, 205].	157
Tableau 36 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément manganèse dans les deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Mn sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massiques (valeur arbitraire). La valeur entre parenthèses correspond à celle du blanc analytique.....	159
Tableau 37 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Titane (version complète).	193
Tableau 38 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Aluminium (version complète).....	194
Tableau 39 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Cuivre (version complète).	194
Tableau 40 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Acier inoxydable (version complète).....	195

Liste des figures

Figure 1 : Spectre LIBS de l'uranium dans le domaine UV-Visible.....	30
Figure 2 : Schéma d'une torche plasma [14].	34
Figure 3 : Schéma représentant les différents processus lors de l'atomisation et de l'excitation.	34
Figure 4 : Principe de fonctionnement de la décharge lumineuse (HORIBA Jobin Yvon).37	
Figure 5 : Principe de la fluorescence : a) ionisation de l'atome par un rayonnement ; b) désexcitation par émission fluorescente.	40
Figure 6 : Schéma de principe d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueurs d'onde.	40
Figure 7 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible monocal (à gauche) et multicanaux (à droite) [42].	43
Figure 8 : Principe d'un spectromètre d'absorption atomique, ici, à flamme [47].	44
Figure 9 : Schéma d'un récipient de graphite pour SAA-FG (Perkin Elmer).	45
Figure 10 : Principe d'un spectromètre de masse quadripolaire (a) et à secteur magnétique (b).	47
Figure 11 : Photo d'un filament pour TIMS.	49
Figure 12 : Schéma de principe d'un montage LIBS.	58
Figure 13 : A gauche : auto-absorption prononcée d'une raie du calcium dans un échantillon de sol (extrait de [114]), à droite : courbe d'étalonnage obtenue pour l'élément uranium dans une matrice (Th,U)O ₂ (extrait de [115]).	65
Figure 14 : Cycle simplifié du combustible nucléaire en France (extrait de [126]). Les étoiles correspondent aux secteurs où la LIBS a déjà été mise en œuvre.	66
Figure 15 : Plasmas dans l'air à pression atmosphérique (a) et sous vide à 10 ⁻⁴ mbar (b) obtenus sur un échantillon de cuivre pur dans les mêmes conditions d'éclairement.	71
Figure 16 : Comparaison de spectres LIBS du silicium dans l'air et dans le vide (~ 10 ⁻⁵ mbar) [223].	72
Figure 17 : Schéma du montage expérimental LIBS-VUV.	79
Figure 18 : Montage expérimental LIBS-VUV dans sa globalité. 1 : boîte noire contenant le laser et les différents composants optiques ; 2 : chambre d'analyse sous vide ; 3 : système de détection.	79
Figure 19 : Courbes exprimant l'énergie par impulsion en sortie du module 4w en fonction de la tension appliquée au cristal (indirectement liée à la température). Les données correspondent à une moyenne sur 500 tirs laser et les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type.	80
Figure 20 : Représentation graphique de la durée d'impulsion.	81
Figure 21 : Diamètre du faisceau laser en fonction de la position de la caméra CCD, autour du point focal d'une lentille de 250 mm, pour les axes horizontal (x) et vertical (y) du faisceau laser.	82
Figure 22 : Profil spatial 2D du faisceau au point focal de la lentille de 250 mm. Les paramètres d'acquisition de la caméra CCD UV sont : Gain = 12 dB ; Temps d'exposition = 81,9 ms (2 tirs accumulés). Taille pixel : 6,45 µm × 6,45 µm.	83
Figure 23 : Profils d'intensité du faisceau laser au plan focal selon les axes horizontal et vertical. L'unité en abscisse est le µm. Les paramètres d'acquisition de la caméra CCD UV sont mentionnées sur la Figure 22.	83

Figure 24 : A gauche : superposition des données obtenues dans le cas d'une courte série de tirs (1000 tirs) et d'une moyenne série de tirs (10 000 tirs). A droite : superposition des 20 premiers tirs laser des deux séries.	84
Figure 25 : Schéma de principe de la mise en forme du faisceau laser (en haut) et photo montrant partiellement la partie ablation laser du montage expérimental (à gauche).....	85
Figure 26 : Courbe de transmission du fluorure de magnésium (MgF_2) en fonction de la longueur d'onde pour une lame d'épaisseur de ~ 2-3 mm (source Newport).	86
Figure 27 : A gauche : ébauche 3D de l'enceinte à vide réalisée avec le logiciel SolidWorks ; à droite : représentation 3D de la chambre livrée par la société Sominex.....	87
Figure 28 : Plan de l'enceinte à vide fourni par la société Sominex.	88
Figure 29 : Intérieur de l'enceinte à vide. 1 : Lentille de focalisation et diodes laser ; 2 : Platines de positionnement 3 axes ; 3 : Miroir VUV de collecte ; 4 : Position de l'échantillon.	89
Figure 30 : Réflectivité (en %) du miroir VUV avec un revêtement Al- MgF_2 en fonction de la longueur d'onde (en nm) en incidence normale et avec un angle de 45° (données fournies par eSource Optics).	90
Figure 31 : Coupe de l'intérieur du monochromateur VHR1000. A : fente d'entrée du spectromètre; B et D : miroirs sphériques; C : réseau de diffraction; S1 : première voie de sortie du spectromètre (multicanal) ; S2 : seconde voie de sortie (monocanal - fente); E : dispositif de commutation de la voie de sortie; F : vernier de réglage du miroir focalisateur de sortie (sur glissière) ; G : Ports pour le pompage et le capteur de pression.	92
Figure 32 : Courbe d'efficacité quantique de la caméra CCD PIXIS-XO (fournie par Princeton Instrument).	93
Figure 33 : Chronogramme de la détection CCD.	94
Figure 34 : Interface LabView pour le pilotage des platines de positionnement et du shutter.	95
Figure 35 : Relevé au cours du temps du signal LIBS d'un matériau de référence certifié. La référence de l'étalon est SRM1155 (acier inoxydable) et les raies choisies sont celles du Fe II à 249,32 nm et à 139,21 nm. Chaque point est la valeur moyenne de 5 répliques et les barres d'erreurs correspondent à ± 1 écart-type.	99
Figure 36 : Relevé au cours du temps de la pression de l'enceinte d'analyse (en vert) et de l'énergie par impulsion (en orange) lors des mesures pour le suivi du signal LIBS (Figure 35).....	99
Figure 37 : Carte de contrôle de l'énergie par impulsion du laser BRIO.....	100
Figure 38 : Carte de contrôle donnant l'énergie par impulsion du laser BRIO en fonction du nombre de tirs. LS : limites de surveillance ; LC : limites de contrôle. Chaque point est une moyenne de 500 tirs laser et les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type.....	101
Figure 39 : Carte de suivi de la pression du spectromètre VUV (points bleus) et de la température ambiante de la salle (points rouges).	102
Figure 40 : Images MEB de cratères faits sur un échantillon de cuivre pur dans l'air à 1 bar et dans le vide en 1 tir laser à 25 et 75 $GW.cm^{-2}$. Le cercle noir en pointillés correspond au diamètre du faisceau laser dans le plan focal (43 μm). Les trois zones définies dans le texte sont également indiquées. Attention les échelles et l'orientation de l'image par rapport au faisceau laser ne sont pas les mêmes pour toutes les images.	106
Figure 41 : Profils de cratères (en noir) et du faisceau laser (en pointillés rouges) à différents éclaircissements pour 10 tirs laser cumulés et dans le vide. L'amplitude du profil du faisceau laser est normalisée à la profondeur du cratère.....	108

Figure 42 : Volume de cratère dans l'air à un bar en fonction du nombre de tirs laser pour 26 μJ , 95 μJ , 0,37 mJ, 1,8 mJ et 4,2 mJ. L'échelle de gauche est destinée aux énergies 26 μJ et 95 μJ et l'échelle de droite aux énergies 0,37 mJ, 1,8 mJ et 4,2 mJ. Les barres d'erreur représentent ± 2 écart-types.....	109
Figure 43 : Volume ablaté en fonction de l'énergie par impulsion et de l'éclairement pour 10 tirs cumulés, dans l'air à 1 bar (en bleu) et dans le vide (en rouge) d'un échantillon de cuivre pur. Les barres d'erreur représentent ± 1 écart-type. L'échelle de l'insert est logarithmique.....	110
Figure 44 : Profondeur du cratère en fonction de l'énergie par impulsion pour 10 tirs cumulés, dans l'air à pression atmosphérique et dans le vide d'un échantillon de cuivre pur. Pour le cas à 1 bar, les trois derniers points ne sont pas pris en compte pour calculer l'ajustement. Les barres d'erreur représentent ± 1 écart-type.....	112
Figure 45 : Diamètre de cratère en fonction de l'énergie par impulsion pour 10 tirs laser cumulés, dans l'air à 1 bar et dans le vide d'un échantillon de cuivre pur. Les barres d'erreur représentent ± 2 écarts-types.....	113
Figure 46 : Volume ablaté en fonction de l'énergie par impulsion pour huit métaux dans l'air à pression atmosphérique. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type sur la moyenne de chaque mesure obtenue pour un métal et une énergie.....	117
Figure 47 : Volume ablaté en fonction de l'énergie par impulsion pour huit métaux dans le vide. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type sur la moyenne de chaque mesure obtenue pour un métal et une énergie.....	118
Figure 48 : Modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation de quelques métaux dans le vide. Les barres d'erreur correspondent à \pm l'incertitude sur l'efficacité d'ablation. Ce dernier a été obtenu à partir des droites de la Figure 47 et est donné dans le Tableau 13.	119
Figure 49 : Spectres superposés d'un étalon certifié titane (spectre noir) et de sept matériaux purs (spectres de couleur) dans une zone de longueurs d'ondes appartenant au domaine VUV.....	127
Figure 50 : Spectres superposés d'un étalon certifié titane (spectre noir) et de sept matériaux purs (spectres de couleur (code couleur identique à la Figure 49)) dans une zone de longueurs d'ondes appartenant au domaine UV.....	127
Figure 51 : Agrandissement de la zone encadrée sur la Figure 50. Le spectre noir correspond à l'étalon titane (contenant 6,11% massique d'aluminium et 4,12% massique de vanadium), les spectres rouge et bleu correspondent respectivement à l'aluminium et au vanadium.....	128
Figure 52 : Représentation graphique du bruit de photons.....	129
Figure 53 : Volume ablaté (en bleu) et signal net de la raie de cuivre à 197,99 nm (en rouge) en fonction du nombre de tirs à $E = (4,94 \pm 0,05)$ mJ et à $P = 4.10^{-5}$ mbar. Les barres d'erreurs correspondent à ± 1 écart-type calculé sur les 5 répliques.....	133
Figure 54 : Spectre de l'étalon certifié de Titane BSTSU-1 avec indexation des trois raies d'émission du vanadium.....	134
Figure 55 : Signal net de trois raies d'émission du vanadium en fonction de l'énergie par impulsion laser. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 5 répliques).....	135
Figure 56 : Signal net de trois raies d'émission du titane dans le domaine spectral VUV en fonction de la pression de la chambre d'analyse. L'axe des abscisses est logarithmique. ...	136
Figure 57 : Signal net de trois raies d'émission du vanadium en fonction du temps d'exposition de la caméra CCD. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (déterminé sur les 5 répliques). L'échelle des abscisses est logarithmique.....	137

Figure 58 : A gauche sont représentées les 400 valeurs d'intensité de la raie d'émission du cuivre à 229,44 nm (étalon certifié de cuivre CT2). A droite est présentée la "boîte à moustaches" construite à partir des données de gauche.....	140
Figure 59 : Détermination des limites de détection (LdD) et de quantification (LdQ) à partir des hyperboles de confiance sur la droite d'étalonnage du nickel dans la matrice cuivre. ..	141
Figure 60 : Droites d'étalonnage de l'élément nickel dans les matrices titane (haut), aluminium (milieu) et cuivre (bas). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur les 4 répliques.	144
Figure 61 : Droites d'étalonnage de l'élément nickel par méthode interne dans les matrices titane (haut), aluminium (milieu) et cuivre (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément nickel et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).....	145
Figure 62 : Droites d'étalonnage de l'élément fer dans les matrices titane (haut), aluminium (milieu) et cuivre (bas). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur les 4 répliques.....	148
Figure 63 : Droites d'étalonnage de l'élément fer par méthode interne dans les matrices titane (haut) et cuivre (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément fer et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).....	150
Figure 64 : Droites d'étalonnage de l'élément fer par la méthode interne dans la matrice aluminium. A gauche : étalonnage avec 5 étalons certifiés et un échantillon pur (blanc). A droite : étalonnage avec 3 étalons certifiés et un échantillon pur (blanc). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément fer et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).	151
Figure 65 : Droites d'étalonnage de l'élément vanadium dans les matrices titane (haut) et acier inoxydable (bas). Les raies d'émission étudiées sont à 411,17 nm (matrice titane) et à 309,31 nm (matrice acier inoxydable). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques).....	153
Figure 66 : Droites d'étalonnage de l'élément vanadium par la méthode interne dans les matrices titane (haut) et acier inoxydable (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément vanadium et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).	155
Figure 67 : Droites d'étalonnage de l'élément manganèse dans les matrices titane (haut) et aluminium (bas). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques).....	157
Figure 68 : Droites d'étalonnage de l'élément manganèse par la méthode interne dans les matrices titane (haut) et aluminium (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément manganèse et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).....	158
Figure 69 : Limites de détection en ppm des éléments fer, nickel, vanadium et manganèse dans les quatre matrices métalliques étudiées obtenues par la méthode directe et la méthode interne (colonne hachurée).	160

Figure 70 : Limites de quantification en ppm des éléments fer, nickel, vanadium et manganèse dans les quatre matrices métalliques étudiées obtenues par la méthode directe et la méthode interne (colonne hachurée).	160
Figure 71 : Incertitude en pourcent des éléments fer, nickel, vanadium et manganèse dans les quatre matrices métalliques étudiées obtenue par la méthode directe et la méthode interne (colonne hachurée).....	161
Figure 72 : Signal net de la raie d'émission à 231,60 nm du nickel en fonction de la concentration atomique en nickel dans les matrices cuivre, titane et aluminium.	163
Figure 73 : Signal net corrigé des étalons certifiés en fonction de la concentration atomique du nickel.	164
Figure 74 : Coupe (à gauche) et photo (à droite) du conteneur fabriqué par la société CLM.	167

Introduction générale

Les matériaux nucléaires sont issus du cycle du combustible pour être employés notamment pour la production d'électricité ainsi que pour les applications militaires. De leur fabrication jusqu'à leur recyclage en passant par leur utilisation, il est nécessaire de bien connaître leur comportement pendant ces différentes étapes. Pour cela, une parfaite connaissance de la composition chimique de ces matériaux est indispensable. Cette information est obtenue grâce à l'analyse.

Il existe de nombreuses techniques analytiques, que ce soit pour les matériaux solides, pour les liquides ou les gaz. Le choix de la technique dépend donc de la nature du matériau mais aussi de l'information recherchée (qualitative, quantitative, isotopique), des performances (limite de détection, justesse, exactitude, fidélité, robustesse, ...) ou encore de la mise en œuvre (préparation des échantillons, durée d'analyse, ...). Dans l'industrie nucléaire, les techniques de spectrométrie optique, de masse et nucléaire sont utilisées. Chacune d'entre elles présente des atouts et des inconvénients. Généralement, les laboratoires d'analyse en exploitent donc plusieurs, pour répondre au mieux au besoin d'informations demandées.

Dans le cadre du contrôle qualité d'échantillons d'actinides solides ou liquides, des analyses physico-chimiques sont pratiquées par le Laboratoire de Chimie Analytique du CEA Valduc. Actuellement, les analyses sur échantillons solides sont réalisées hors ligne ce qui rend les délais entre le prélèvement d'échantillons et les résultats importants. Par conséquent, le temps de fabrication peut en être augmenté. La solution envisagée pour optimiser la productivité pour les matériaux solides est de réaliser un pré-contrôle rapide de la composition des pièces (éléments majeurs et éventuellement mineurs) directement au plus près des lignes de production. Parmi toutes les techniques analytiques, la spectroscopie de plasma créé par laser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* ou LIBS) est sélectionnée en raison de ses nombreux avantages permettant de répondre au cahier des charges : c'est une technique multi-élémentaire, elle est directe, rapide et ne nécessite pas ou peu de préparation d'échantillon. Son principe est relativement simple : un plasma est créé par ablation laser à la surface du matériau solide et la lumière émise par ce plasma est analysée par spectroscopie optique, permettant ainsi de déterminer qualitativement et/ou quantitativement la composition de l'échantillon.

Les matériaux nucléaires ont, entre autres, une spécificité impactant directement l'analyse par les techniques de spectroscopie optique. Ils possèdent en effet un spectre avec une densité de raies d'émission dans le domaine Ultra-Violet Visible très importante pouvant engendrer des interférences spectrales et un fond intense. Ces perturbations ne sont pas favorables pour l'analyse de ces matériaux. Pour les éviter, il est possible de travailler dans un autre domaine de longueurs d'onde. Il s'agit du domaine des rayonnements ultraviolets sous vide, habituellement nommé Vacuum Ultra-Violet ou VUV, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 90 nm et 200 nm et où la densité de raies des matériaux nucléaires est a priori moins importante. Cette particularité semble donc plus favorable à l'analyse quantitative des éléments mineurs et traces. Cependant, ce domaine spectral nécessite de travailler dans une atmosphère de gaz neutre pur ou sous vide pour éviter l'absorption de ce type de rayonnements par l'oxygène, la vapeur d'eau ou les hydrocarbures présents.

L'objectif de cette thèse est donc de développer la technique LIBS dans le domaine VUV afin de quantifier des éléments majeurs et mineurs (impuretés) à des concentrations comprises entre 500 et 5000 ppm dans des matériaux nucléaires métalliques tels que l'uranium et le plutonium avec une incertitude inférieure à 3 %.

La démarche analytique mise en place pour répondre à l'objectif a débuté par la conception et l'assemblage du dispositif expérimental. Elle a ensuite consisté à déterminer des matériaux simulant les matériaux nucléaires pour l'analyse par LIBS. Puis un développement analytique a été réalisé sur ces matériaux. Un transfert d'étalonnage d'une matrice à une autre a également été étudié. Enfin, ce développement devra être validé sur une matrice nucléaire telle que l'uranium appauvri.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le Chapitre I dresse l'inventaire des différentes techniques analytiques de matériaux nucléaires solides rencontrées dans l'industrie nucléaire. Suite à la présentation de ces techniques, un comparatif des performances est proposé. Le cahier des charges analytique de la thèse est également présenté.

Le Chapitre II donne le principe de la LIBS, ses mécanismes, ses avantages et inconvénients. L'analyse quantitative par cette technique est également décrite. Un état de l'art de l'analyse de matériaux nucléaires par cette technique est présenté, ainsi que de la LIBS dans le domaine Vacuum Ultra-Violet.

Le Chapitre III présente le montage expérimental LIBS-VUV mis en place pour l'analyse de matériaux nucléaires solides. Plusieurs équipements et leur qualification sont décrits. La démarche qualité introduite dans cette étude au travers de cartes de contrôle est également présentée.

Le Chapitre IV est dédié à la détermination de matériaux simulant les matériaux nucléaires pour la LIBS-VUV. Pour cela, une étude complète de l'ablation laser du cuivre est présentée. Suite à cette caractérisation, un modèle de prédiction de l'efficacité d'ablation des métaux est développé et les matériaux de substitution des matériaux nucléaires pour l'ablation laser sont donnés.

Le Chapitre V est consacré à l'analyse des matériaux simulant les matériaux nucléaires et aux résultats expérimentaux issus de la démarche analytique mise en place. Les matériaux et les éléments étudiés sont présentés. Une méthode de sélection des raies d'émission pour l'analyse est également proposée. Une grande partie de ce chapitre est dédiée à l'optimisation des conditions expérimentales et à l'analyse quantitative des éléments d'intérêt dans les alliages métalliques. Une proposition de transfert d'étalonnage est aussi présentée. La mise en œuvre préliminaire à l'analyse quantitative de l'uranium appauvri clôture ce chapitre.

Cette thèse, financée par le CEA et la région Bourgogne, s'est déroulée au Laboratoire de Chimie Analytique du CEA Valduc et au Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire du CEA Saclay, en collaboration avec Danièle Cardona et Jean-Baptiste Sirven et sous la direction d'Olivier Musset.

Chapitre I

Etat de l'art des techniques d'analyse des matériaux nucléaires solides

I.1. Introduction

Les matériaux nucléaires, quelles que soient leurs formes ou leurs compositions, sont issus du cycle du combustible pour être ensuite utilisés aussi bien dans la production d'électricité via les centrales nucléaires que pour le programme de fabrication des armes nucléaires. Afin de mieux connaître leur comportement lors de leur utilisation ou pour gérer leur fin de vie, il est nécessaire de connaître parfaitement la composition chimique de ces matériaux, de la matière première au produit final, et ce, grâce à l'analyse.

Les matériaux solides peuvent ainsi être analysés de différentes manières, que ce soit par les techniques d'analyse du solide ou par les techniques d'analyse du liquide. Pour les techniques analytiques du solide, l'échantillon n'a pas ou peu besoin de préparation, tandis que pour les analyses du liquide, l'échantillon subit un traitement chimique afin d'obtenir une solution analysable.

Les techniques qui font l'objet de ce chapitre ont en commun un seul et même principe : **la spectroscopie** (ou *spectrométrie*). Elle correspond à l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de la décomposition de celui-ci sur une gamme d'énergie, ou de toute autre grandeur équivalente comme la fréquence ou la longueur d'onde. Du point de vue historique, ce terme s'applique à la décomposition, par exemple par un prisme, de la lumière visible émise (spectrométrie d'émission) ou transmise (spectrométrie d'absorption) par l'objet à étudier. De nos jours, ce principe est décliné en plusieurs techniques expérimentales qui trouvent des applications dans presque tous les domaines avec par exemple l'astronomie, la chimie, la biologie, la géologie ou l'environnement. Nous avons choisi d'étudier celles qui sont les plus répandues dans le domaine nucléaire.

Après une présentation des différentes méthodes de préparation des échantillons, quelques techniques de spectrométrie des rayonnements suivies par certaines techniques de spectrométrie de masse seront décrites. Les techniques spectroscopiques nucléaires seront également présentées au cours de ce chapitre. Enfin, un comparatif des performances de ces techniques sera proposé avant de conclure.

I.2. Généralités

I.2.a. Domaines d'utilisation des matériaux nucléaires solides

A l'heure actuelle en France, les matériaux nucléaires solides sont utilisés dans différents secteurs, notamment la production d'électricité à travers le cycle du combustible nucléaire. Ce cycle comporte plusieurs étapes qui sont l'extraction du minerai, l'enrichissement, la fabrication du combustible et son utilisation dans les centrales nucléaires et enfin le retraitement du combustible et le stockage des déchets. Plus de détails seront donnés dans le paragraphe II.4 à propos de ces différentes étapes.

Deux organismes national et international ont une activité liée à l'utilisation des matériaux nucléaires solides. Il s'agit de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) et de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA). La première agence gère les contrôles réglementaires spécifiques de ce type de matériaux. Ces contrôles sont, entre autres, liés à l'utilisation et au transport des matériaux radioactifs et à la gestion des déchets nucléaires (analyses, retraitement, stockage). La seconde effectue également des contrôles de matériaux nucléaires solides dans le cadre du développement de l'énergie nucléaire à des fins civiles d'une part, et d'autre part, dans le cadre du Traité sur la non-prolifération des armes nucléaires (TNP). En effet, l'AIEA possède et fait aussi appel à plusieurs laboratoires à travers le monde pour analyser les matériaux nucléaires et pour développer la recherche sur ces matériaux.

L'autre secteur utilisant les matériaux nucléaires solides est la production militaire. En effet, ces matériaux sont employés pour la propulsion nucléaire navale et les armes.

I.2.b. Problématiques analytiques

En règle générale, l'implantation d'un outil analytique sur une ligne de production n'est pas facile à mettre en œuvre, surtout dans l'industrie nucléaire. Il faut dans ce contexte tenir compte de plusieurs paramètres et poser les bonnes questions autres que la plus évidente pour un analyste : « *Quel est le type d'information analytique recherchée et avec quelles performances analytiques ?* ». Par exemple (liste non exhaustive) :

- *Quel est l'environnement (radioactivité, température ambiante, encombrement, ...) de la ligne de fabrication ?*
- *Quelle est la nature des échantillons à analyser ?*
- *Quels déchets seront produits ? En quelle quantité ?*
- *Qui utilisera l'outil analytique ?*
- *Quelle maintenance sera mise en place et par qui sera-t-elle réalisée ? A quelle fréquence ?*

La donnée analytique recherchée peut concerner un ou plusieurs aspects physico-chimiques des matériaux nucléaires. Elle peut être de nature qualitative et/ou quantitative et être en lien avec la composition élémentaire (traces/mineurs/majeurs) ou l'isotopie des éléments constituant le matériau. Il est également possible que l'activité ou la spéciation¹

¹ La spéciation d'un élément est la détermination des différentes formes chimiques sous lesquelles se trouve cet élément dans un milieu donné.

soient demandées pour vérifier le processus de fabrication. Actuellement, les outils analytiques disponibles sur le marché permettent d'obtenir l'une ou l'autre de ces informations, voire plusieurs. Il est à noter que ces techniques possèdent des performances qui peuvent varier selon la méthode analytique employée comme nous aurons l'occasion de le voir au cours de ce chapitre.

L'environnement de la chaîne de production est un environnement contraignant où la manipulation des matériaux nucléaires se fait au moyen de boîtes à gants et de chaînes blindées. De plus, la température ambiante n'est pas régulée et stable comme elle peut l'être dans un laboratoire d'analyses.

Les radioéléments, lorsqu'ils sont sous forme métallique, possèdent une couche d'oxydation (paragraphe I.2.c) dont il faut tenir compte lors de leur traitement et analyse. Les déchets générés lors d'une analyse peuvent se trouver sous deux formes, liquide et solide, et leur volume peut varier selon la technique analytique employée.

L'utilisateur final peut être un technicien de production et celui-ci n'est pas nécessairement un « habitué » des appareils d'analyse. Pour cela, l'outil devra être automatisé pour faciliter au maximum son utilisation.

En ce qui concerne la maintenance à mettre en place, celle-ci dépend de l'outil utilisé. Généralement, sa périodicité est indiquée par le fournisseur. Dans le cas contraire, une maintenance peut être envisagée tous les ans. Les maintenances d'appareils analytiques ont généralement lieu sur place en raison de la taille de ces appareils ou de leur fragilité. Lorsque ces appareils sont utilisés sur des matières nucléaires, ils sont ensuite considérés comme contaminés et restent confinés à l'intérieur de zones dédiées. Leur maintenance doit donc être réalisée par du personnel qualifié et habilité à travailler dans de telles zones. Si un tel personnel n'est pas disponible chez le fournisseur, un analyste du laboratoire peut faire cette maintenance après avoir été formé à cette tâche.

I.2.c. Spécificités des matériaux nucléaires

L'une des spécificités des matériaux nucléaires est leur radioactivité. Ils émettent différents types de rayonnements ionisants : les particules alpha (noyaux d'hélium), les particules bêta (β^- : électrons ; β^+ : positons), les neutrons et les rayons gamma, pouvant nuire gravement à la santé des personnes². Ils ont aussi la particularité de s'oxyder très vite au contact de l'air et certains sont pyrophoriques³ (uranium et plutonium). Ils sont donc conservés et manipulés dans des enceintes protectrices pour l'homme et l'environnement (chaînes blindées, boîtes à gants) et sous une atmosphère contrôlée (argon, azote ou atmosphère pauvre en oxygène suivant l'état physique et chimique du matériau nucléaire, l'humidité). Il est aussi important de noter que la radioactivité de ces matériaux peut modifier de manière considérable les propriétés chimiques des solutions d'actinides du fait des phénomènes de radiolyse⁴ [1].

Les noyaux radioactifs ont également d'autres particularités : ce sont par exemple les éléments les plus lourds de la classification périodique. De plus, les réactions nucléaires produisent de nombreux produits de fission (PF) rendant les matériaux nucléaires complexes et difficiles à retraiter et à analyser [1]. Ces éléments possèdent aussi plusieurs degrés

² <http://www.irsnn.fr> ; dossier Santé et Radioprotection : La radioactivité et ses effets sur l'homme.

³ Les matériaux pyrophoriques s'enflamment spontanément dans l'air à température ambiante.

⁴ Le phénomène de radiolyse, qui est la conséquence de l'interaction entre un rayonnement et la matière, provoque des transformations chimiques et physiques des milieux irradiés.

d'oxydation, plus ou moins stables selon les conditions dans lesquelles ils se trouvent, et ils peuvent former des complexes en solution.

Une autre de leurs spécificités a un impact direct pour l'analyse de cette catégorie de matériaux par spectrométrie optique d'émission. En effet, ils possèdent plusieurs milliers de raies d'émission atomique dans le domaine de longueurs d'ondes Ultraviolet-Visible (Figure 1) pouvant engendrer un fond intense et de nombreuses interférences spectrales [2]. Ces perturbations ne sont donc pas favorables pour l'obtention d'une analyse précise de type quantitative. Les raies d'émission des radioéléments (actinides) dans le domaine spectral UV-Visible sont recensées dans une base de données⁵ du National Institute of Standards and Technology (NIST). Cependant, cette base de données n'est pas complète pour certains éléments nucléaires comme nous le verrons au cours de ces travaux.

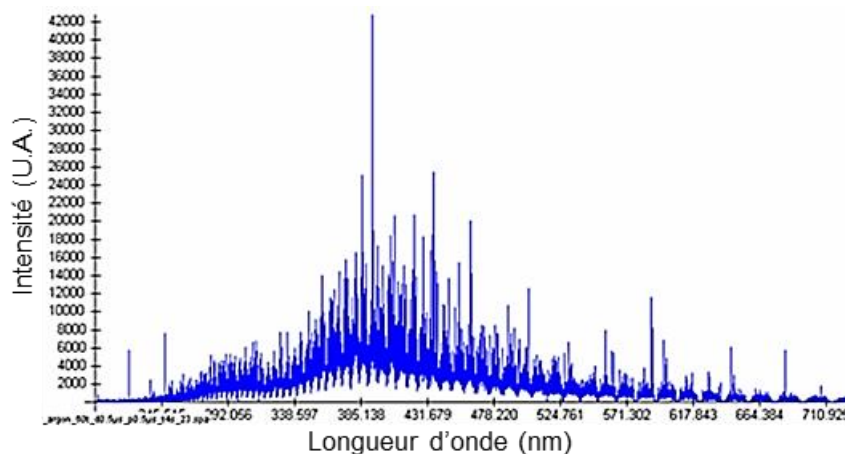


Figure 1 : Spectre LIBS de l'uranium dans le domaine UV-Visible.

Du fait des nombreuses spécificités des matériaux nucléaires, l'analyse de ce type de matériaux est complexe et difficile. Cela demande donc des précautions particulières pour assurer la sécurité du personnel et des équipements et une adaptation du matériel et des protocoles d'analyse.

I.3. Préparation des échantillons

On peut trouver les matériaux nucléaires, tels que l'uranium ou le plutonium, sous diverses formes, que ce soit liquide (effluents, solutions de retraitement) ou solide (minerai, pièces métallurgiques, poudre), pur, allié ou oxydé (combustible). Mais quelle que soit leur forme, ils peuvent être analysés par au moins une voire plusieurs des techniques présentées dans ce chapitre. On notera que certaines sont utilisées au Laboratoire de Chimie Analytique du CEA Valduc et au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire du CEA Saclay. Ce paragraphe est consacré à la préparation des matériaux solides avant analyse.

Pour pouvoir déterminer les teneurs en éléments contenus dans des matériaux nucléaires solides (plutonium ou uranium) par les techniques employant directement les solides, l'échantillon n'a pas ou peu besoin de préparation avant l'analyse, un simple

⁵ http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.

polissage peut suffire. Par contre, pour les techniques nécessitant des échantillons liquides, les solides doivent subir un traitement chimique. Pour commencer, le matériau solide est solubilisé grâce à une dissolution acide puis cette étape est suivie dans certains cas d'une séparation de la matrice des éléments à quantifier. Enfin, pour terminer, la solution d'intérêt peut être diluée avant son passage dans l'appareil analytique si nécessaire.

I.3.a. Dissolution acide

Cette mise en solution est parfois aussi appelée minéralisation par voie humide. L'échantillon solide est attaqué par un ou plusieurs acides forts concentrés et à chaud pendant plusieurs heures [3]. Pour la dissolution d'échantillons radioactifs, les acides forts les plus couramment utilisés sont les acides chlorhydrique et nitrique [4, 5, 6].

I.3.b. Les différentes séparations possibles

L'uranium ou le plutonium, ayant un spectre d'émission riche en raies, leur présence en grande quantité dans la solution perturbe les résultats d'analyse des éléments d'intérêt à cause des interférences spectrales (recouvrement de raies) et du fond spectral intense. La détermination directe des éléments ciblés dans une solution riche en ces deux radioéléments est donc difficile et la séparation des constituants est nécessaire. Pour séparer les analytes⁶ de la matrice, il existe différentes méthodes de séparation comme la chromatographie, l'extraction ou la précipitation.

Ces séparations sont parfois suivies d'une dilution de la solution d'intérêt. Cette étape supplémentaire permet d'éviter la saturation des détecteurs sensibles, comme par exemple ceux employés pour la spectrométrie de masse, par les éléments en fortes concentrations dans les solutions à analyser.

I.3.b.i. Précipitation sélective

Le principe de cette séparation est de faire précipiter les analytes dans un mélange de solvants.

Ramanaiah [4] a utilisé cette technique de séparation pour doser des terres rares dans des échantillons géologiques contenant de l'uranium ($> 0,1\%$ U). Les terres rares sont précipitées sous forme d'hydroxydes en utilisant un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'hydroxyde de sodium tandis qu'est formé un complexe d'uranium soluble dans la solution. Le précipité est ensuite filtré et dissous pour être analysable.

I.3.b.ii. Chromatographies d'adsorption et ionique

La chromatographie repose sur le principe suivant : un échantillon liquide est entraîné à travers une phase stationnaire (solide) à l'aide d'une phase mobile (liquide). La phase stationnaire retient les substances en fonction de leur affinité avec celle-ci. Dans le cas de la chromatographie ionique, la phase solide est soit échangeuse d'anions soit échangeuse de cations.

⁶ De manière générale, les analytes désignent les éléments à doser et le reste des composés chimiques constitue la matrice.

Lee et al. [6] ont utilisé ces deux techniques chromatographiques pour séparer les produits de fission des actinides dans les combustibles usés de réacteurs à eau pressurisée. Aziz et al. [7] ont, quant à eux, développé et optimisé une colonne chromatographique échangeuse d'anions pour la séparation des impuretés métalliques dans une matrice uranium.

La chromatographie liquide peut être couplée à d'autres appareils, pour de l'analyse en ligne par exemple, mais elle est également considérée comme une technique analytique à part entière (*High Performance Liquid Chromatography*).

1.3.b.iii. Extraction liquide/liquide

C'est une technique qui consiste à extraire les éléments par transfert entre deux phases liquides non miscibles, généralement, l'une des phases est aqueuse et l'autre est organique. La solution contenant les constituants à séparer (solutés) est mise en contact avec une seconde phase liquide (solvant) qui extrait un ou plusieurs des solutés.

Le solvant extractant le plus communément utilisé dans l'industrie nucléaire est un mélange de TBP (tri-n-butyl phosphate) [8, 9, 10, 1] et de dodécane, mais d'autres peuvent être également utilisés comme le D2EHP (di-(2-éthyl-hexyl)-phosphate) ou le T2EHP (tri-(2-éthyl-hexyl)-phosphate) [11]. Le TBP extrait préférentiellement l'uranium (U(VI)) et le plutonium (Pu(IV)) tandis que les éléments à analyser restent dans la phase aqueuse de la solution. L'extraction des autres actinides (degré d'oxydation +III et +V) et des produits de fission par ce solvant est limitée [1].

1.3.c. Avantages et inconvénients

La préparation des échantillons en vue de leur analyse présente certains avantages mais aussi quelques inconvénients non négligeables.

L'avantage le plus important est sans aucun doute l'élimination des effets de matrice car cette étape dans le processus d'analyse permet d'avoir une matrice identique pour tous les échantillons et étalons. Un autre avantage de mettre en solution l'échantillon solide nucléaire, puis de séparer la matrice des éléments d'intérêt, est l'élimination des interférences spectrales induites par les éléments radioactifs. De plus, la séparation des constituants de l'échantillon et de la dilution permettent de préserver l'appareil analytique contre la pollution et la saturation du détecteur provenant d'éléments chimiques en fortes concentrations.

De manière générale, lorsque l'on veut faire une analyse quantitative d'un échantillon inconnu, il n'y a pas que cet échantillon à préparer. Il faut aussi traiter ceux qui serviront à construire la courbe d'étalonnage⁷ et les échantillons de contrôle en appliquant le même protocole de préparation. De ce fait, le traitement des échantillons est consommateur de temps du point de vue du nombre d'étapes à réaliser et du nombre d'échantillons et étalons (jusqu'à 60 % du temps global d'une analyse [12]). Qui plus est, une préparation longue entraînerait une exposition du personnel aux radiations plus importante. Ces différentes étapes de préparation peuvent également être des sources d'erreurs sur le résultat

⁷ De façon générale, les courbes d'étalonnage se construisent avec des solutions certifiées en concentration en éléments d'intérêt.

d'analyse. En effet, il peut se produire une contamination de la solution d'analyse pouvant conduire à une surestimation de la concentration en analytes. La teneur des éléments d'intérêt peut être aussi sous-estimée dans le cas d'une dissolution partielle de l'échantillon solide. De plus, chaque étape de préparation est une source de déchets (solides et liquides) dont il faut tenir compte pour permettre la réduction des déchets produits.

I.4. Spectrométrie d'émission atomique

La spectrométrie d'émission atomique est largement employée dans les laboratoires de chimie analytique dans différentes industries dont celle du nucléaire. De ce fait, le paragraphe suivant présente le principe de cette spectrométrie ainsi que les techniques s'appuyant sur ce principe.

I.4.a. Principe de la spectrométrie d'émission atomique

La spectrométrie d'émission atomique repose sur l'analyse des radiations émises par les atomes excités, et généralement ionisés, lors de leur désexcitation.

Un atome possède un certain nombre de niveaux d'énergie. Quand un ou plusieurs atomes sont excités, les électrons quittent leur orbitale d'état fondamental pour rejoindre des orbitales plus éloignées du noyau et ayant des niveaux d'énergie plus élevés. L'atome, qui se trouve alors dans un état excité, tend à revenir à l'état fondamental en émettant des rayonnements électromagnétiques à des longueurs d'ondes caractéristiques de l'atome. La fréquence d'un rayonnement, et donc la longueur d'onde, est reliée à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie par la relation :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad \text{Eq. 1}$$

Où ν est la fréquence, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde. De ce fait, chaque atome possède un spectre de raies d'émission qui lui est propre et que l'on peut considérer comme étant l'empreinte digitale de l'élément chimique.

En spectrométrie d'émission atomique, l'excitation des atomes peut être réalisée à l'aide d'une source de chaleur résultant de l'usage de plasmas (de gaz, d'étincelles ou de lasers). La source d'excitation peut également être un rayonnement ou un impact électronique. Qui plus est, les atomes peuvent aussi être excités par collisions (électroniques, ioniques) dans les plasmas.

Les techniques analytiques basées sur ce principe utilisent donc la lumière émise par les atomes pour déterminer l'identité et la quantité des éléments présents dans un échantillon. La longueur d'onde de la raie spectrale donne l'identité de l'élément tandis que l'intensité de la lumière émise varie comme le nombre d'atomes de l'élément considéré dans le volume d'analyse.

I.4.b. Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par couplage

On parle ici d'ICP-OES ou d'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Optical (Atomic) Emission Spectrometry*). Cette méthode d'analyse chimique permet de doser la quasi-totalité

des éléments de la classification périodique simultanément. Le principe consiste à atomiser et à ioniser les éléments d'un échantillon liquide en l'injectant dans un plasma d'argon formé par induction (ICP) puis à observer le spectre de raies émises à l'aide d'un spectromètre optique [13].

1.4.b.i. Principe et appareillage

L'échantillon est introduit sous forme de nébulisat au cœur du plasma parallèlement au gaz plasmagène (Figure 2). Il subit une série de changements d'états physiques : désolvatation, vaporisation, atomisation, ionisation et excitation, comme le montre la Figure 3. Les différentes raies d'émission dues à la désexcitation des atomes et des ions sont décomposées par un système optique avant d'être détectées et analysées par un traitement informatique.

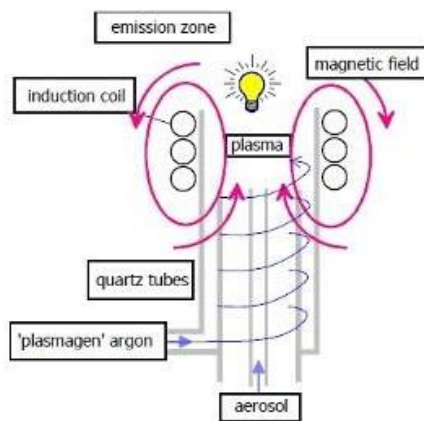


Figure 2 : Schéma d'une torche plasma [14].

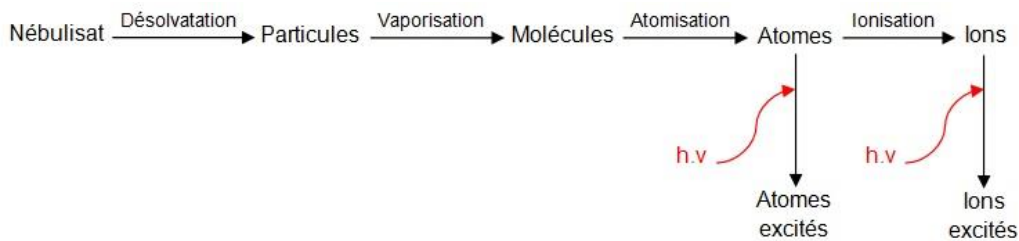


Figure 3 : Schéma représentant les différents processus lors de l'atomisation et de l'excitation.

Le plasma est un gaz ionisé, généralement de l'argon, globalement électriquement neutre et caractérisé par la présence d'électrons libres. On rappelle que les plasmas sont définis par leur température (ici, entre 5 000 et 10 000 kelvins) et par leur densité électronique et ionique [13]. Leur rôle est donc de casser les liaisons moléculaires pour produire des atomes et des ions libres et d'exciter ces particules.

1.4.b.ii. Couplages possibles

L'ICP-AES est un appareil d'analyse qui peut être couplé à d'autres en fonction des besoins, comme à une chromatographie liquide ou à un laser d'ablation. Ces couplages ont

pour but soit de séparer les différents constituants des échantillons soit d'effectuer un échantillonnage.

Dans certains cas, les solutions avec des matrices chargées peuvent poser quelques problèmes pour une analyse directe par ICP-AES. Par exemple, il peut en résulter une pollution de l'appareil qui pourrait influencer l'analyse suivante ou l'interprétation des spectres pourrait devenir difficile. Pour remédier à cela, l'ICP-AES peut être couplé à une chromatographie liquide. La solution est injectée dans une colonne chromatographique pour séparer la matrice des éléments à analyser qui seront ensuite envoyés, après nébulisation, dans la torche plasma de l'ICP-AES.

Dans d'autres cas, on peut vouloir analyser un échantillon solide directement avec cette technique. Cela est possible à condition de coupler l'appareil à un laser. Celui-ci servira alors à ablater la matière en un aérosol très fin de nanoparticules qui sera ensuite injecté dans le plasma via par exemple un flux d'argon [15].

1.4.b.iii. Performances analytiques et inconvénients

Le domaine analytique de cette technique peut couvrir une gamme dynamique de cinq ordres de grandeur sans préparation particulière, si bien que les éléments traces et majeurs sont analysables [16]. L'ICP-AES est souvent choisi pour sa capacité à mesurer simultanément ou de manière séquentielle plusieurs éléments dans une même solution. D'autres qualités appréciables de l'appareil concernent sa rapidité (environ 5 minutes par échantillon) et des limites de détection pour la plupart des éléments dans la gamme 1 à 10 ppb (*part per billion*⁸) pour des matrices peu chargées et elles sont de l'ordre de la ppm pour des matrices chargées [16]. Il est également possible de réaliser des analyses isotopiques par l'intermédiaire de cette technique à condition d'avoir un spectromètre optique haute résolution [17]. Cependant, les performances obtenues pour ce type d'analyse sont moins bonnes que celles obtenues par d'autres techniques spectrométriques (paragraphe 1.6).

Il existe néanmoins quelques inconvénients. Les éléments, comme l'hydrogène, le carbone, l'oxygène ou bien les gaz rares, ne sont en effet pas analysables par cette technique car ils sont difficilement ionisables dans un plasma d'argon. De plus, les interférences spectrales ou les effets de matrice⁹ ont une influence sur les résultats d'analyse mais peuvent souvent être corrigés par des traitements mathématiques ou l'utilisation d'un étalon interne. L'échantillon doit généralement se présenter sous forme liquide, ce qui implique qu'une préparation minutieuse est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Cependant, une analyse directe des solides peut être possible si l'ICP-AES est couplé à une ablation laser. Enfin, ce type d'appareil n'est pas facilement transposable en dehors du laboratoire, c'est-à-dire sur une ligne de production, car il lui faut un environnement stable et parfaitement contrôlable.

⁸ Les teneurs en *part per* (ou *partie par*) données dans ce chapitre et les suivants sont des teneurs massiques.

⁹ De façon générale, l'effet de matrice correspond à l'influence de la matrice sur le signal de l'élément considéré.

1.4.b.iv. Applications

Les applications sont diverses et variées. Les premiers appareils commerciaux sont apparus dans les années 70 et depuis, la technique est devenue très répandue dans le monde analytique compte tenu de ses bonnes performances. Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme la métallurgie, la géologie, l'environnement, la biologie, la chimie, ou encore le nucléaire.

L'ICP-AES est une technique très courante dans le domaine nucléaire où elle est par exemple présente dans le cycle du combustible nucléaire. En effet, Premadas et Srivastava ont publié une méthode d'analyse ICP-AES pour la détermination des lanthanides et de l'yttrium en traces dans des échantillons de minerai d'uranium (nommé couramment "yellow cake") issus du processus d'extraction [10]. Ils ont ainsi développé une nouvelle méthode de préparation des échantillons afin de réduire les effets de l'uranium et du fer sur les spectres d'émission obtenus par ICP-AES et ont montré que leur méthode est juste, reproductible et répétable avec un RSD¹⁰ compris entre 2 et 4 %. Gopalkrishnan et al. [5] ont quant à eux déterminé les teneurs en impuretés métalliques (traces) contenues dans le combustible nucléaire en utilisant un ICP-AES : 19 éléments ont été analysés simultanément, après leur extraction d'une matrice uranium, thorium et plutonium, avec un RSD allant de 1 à 5 % et des limites de détection comprises entre quelques dizaines de ppb et quelques centaines de ppb. Une autre utilisation de l'ICP-AES dans le cycle du combustible concerne l'analyse des produits de fission dans le combustible nucléaire usé [6].

Ces dernières années, des études ont été menées pour réaliser des analyses isotopiques avec la technique ICP-AES. Pour cela, il est nécessaire que le spectromètre soit de haute résolution afin de séparer les raies d'émission des différents isotopes des éléments nucléaires. Par exemple, l'écart entre les longueurs d'ondes de l'Uranium 235 (424,412 nm) et de l'Uranium 238 (424,437 nm) est de 25 picomètres. Krachler et al. [17] ont analysé l'isotopie de plusieurs échantillons d'uranium (appauvri, naturel et enrichi) et ont ainsi obtenu une justesse inférieure à 1,5 % et une répétabilité d'environ 1 % sur leurs mesures. Selon les auteurs, l'avantage de leur méthodologie est qu'il n'y a pas d'obligation à séparer les isotopes ²³⁵U et ²³⁸U pour en faire l'analyse contrairement aux techniques de spectrométrie de masse, comme le TIMS (paragraphe 1.6.c).

1.4.c. Spectrométrie à décharge lumineuse

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL), plus connue sous le nom GD-OES (ou GD-AES), acronyme anglais pour *Glow Discharge Optical (Atomic) Emission Spectroscopy*, est une technique d'analyse multi-élémentaire permettant la caractérisation de matériaux solides, qu'ils soient conducteurs ou isolants, en particulier la caractérisation de surface.

1.4.c.i. Principe et appareillage

Le principe est basé sur le couplage d'une lampe à décharge et d'un spectromètre d'émission optique. Le schéma de principe de la lampe est donné en Figure 4. Une décharge est créée par application d'une tension, alternative radiofréquence (RF) ou continue (DC),

¹⁰ Relative Standard Deviation.

entre une anode et un échantillon solide qui joue le rôle d'une cathode, le tout sous une atmosphère d'argon à faible pression. Les ions et les atomes d'argon sont accélérés et bombardent la surface de l'échantillon : il y a *pulvérisation cathodique*. Celle-ci permet le transfert des atomes de la surface de l'échantillon vers le plasma où ils seront excités par impact électronique mais aussi par collision avec les atomes d'argon (excités et/ou ionisés). Les photons caractéristiques émis lors de la désexcitation sont ensuite détectés et analysés par un spectromètre optique [18, 19].

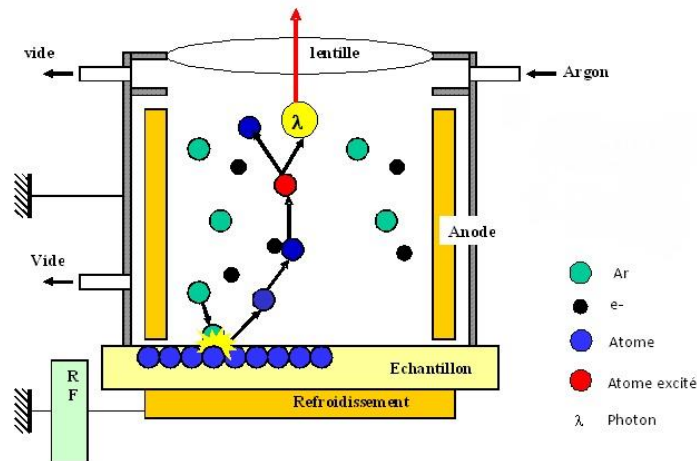


Figure 4 : Principe de fonctionnement de la décharge lumineuse (HORIBA Jobin Yvon).

1.4.c.ii. Avantages et inconvénients

La spectrométrie à décharge lumineuse permet la détection simultanée de l'ensemble des éléments chimiques, y compris les éléments C, O, H, N, Cl, sur une large gamme dynamique [20, 21]. La sensibilité de la mesure dépend des éléments et est généralement comprise entre quelques ppb et quelques centaines de ppm et la résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre [20]. La technique est également rapide (en moyenne : 2 à 5 minutes par échantillon [22]). Un des intérêts majeurs de la GD-OES est l'analyse directe d'une large gamme de matériaux solides. On notera que seuls les matériaux conducteurs sont analysables par DC-GD-OES tandis que tous le sont par RF-GD-OES [19]. L'analyse peut être de surface ou au cœur des matériaux. Les limites de détection de la GD-OES dépendent de la lampe utilisée (de Grimm, de Marcus), du type d'excitation appliquée (DC ou RF) et de la matrice étudiée.

Cependant, comme toute technique d'analyse, la SDL a quelques inconvénients. L'un d'eux concerne la géométrie (planéité) et l'état de surface (rugosité) de l'échantillon. Etant donné que l'échantillon/cathode ferme la lampe, la décharge et la pulvérisation ne peuvent pas avoir lieu si l'étanchéité n'est pas assurée. La GD-OES est également sujette aux interférences spectrales, comme c'est le cas pour toutes les techniques spectroscopiques.

1.4.c.iii. Applications

La GD-OES a trouvé un intérêt dans les laboratoires de recherche à partir des années 1960-1970. Depuis, elle est présente dans divers domaines et a un champ d'applications varié. La technique est aussi bien utilisée en métallurgie que dans l'industrie des semi-conducteurs et des revêtements [23] en passant par l'aéronautique ou le photovoltaïque [24]

par exemple. Les applications vont de l'analyse à cœur des matériaux [23] jusqu'au tracé de profils de concentration en fonction de la profondeur [21, 25].

Bien que ce soit une technique d'analyse du solide, la GD-OES n'est pas très utilisée dans l'industrie nucléaire, contrairement à la GD-MS (paragraphe 1.6.d). Cependant, la GD-OES a fait l'objet de deux études datant de 1968 et de 1970 pour l'analyse isotopique de l'uranium [26, 27] ainsi que deux thèses au sein du CEA pour la détermination d'éléments légers dans des solides nucléaires [20, 2].

1.4.d. Intérêt du domaine Vacuum Ultra-Violet en spectrométrie d'émission optique

Le domaine de l'analyse sous vide des rayonnements ultraviolets nommés habituellement Vacuum Ultra-Violet ou VUV est un domaine spectral dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 90 nm et 200 nm. Pour travailler avec ce type de longueurs d'ondes, il est nécessaire de se placer sous une atmosphère de gaz neutre pur ou sous vide afin d'éviter que l'oxygène, l'hydrogène ou les hydrocarbures n'absorbent ces rayonnements.

Le domaine VUV peut être employé pour différentes raisons. Certains éléments chimiques possèdent des raies d'émission plus sensibles dans ce domaine de longueurs d'ondes, comme par exemple des éléments légers (soufre, phosphore...), ou qui sont moins interférées que dans l'UV-Visible [28]. En effet, la technique ICP-AES, pour ne citer qu'elle, a souvent été utilisée dans le domaine Vacuum Ultra-Violet pour la détection et la quantification d'éléments contenus dans des matrices complexes et donc fortement soumis aux interférences spectrales [29, 30, 31].

Dans l'industrie nucléaire, il existe très peu d'exemples d'applications de ce domaine de longueurs d'ondes avec les techniques spectroscopiques citées jusqu'à présent dans ce chapitre. En effet, seules les deux thèses citées au paragraphe 1.4.c portaient sur le développement d'une GD-AES dans le domaine VUV pour l'analyse d'éléments légers dans des matrices nucléaires solides [2, 20].

Ces deux thèses s'inscrivent dans le cadre général d'une démarche d'amélioration continue, visant à développer des techniques analytiques plus performantes et plus "propres" en termes de déchets générés. Technique d'analyse du solide, la GD-AES a donc été envisagée pour la détermination directe des éléments C, H, O, N dans les matrices nucléaires solides. Au cours de ces travaux de thèses, la technique a été développée dans le domaine VUV car ces analytes possèdent l'avantage d'avoir des raies d'émission dans l'UltraViolet lointain peu ou pas interférées par les radionucléides. En effet, la densité de raies d'émission des matériaux nucléaires est moins importante dans l'UV lointain que dans le domaine Visible.

Lors des deux thèses, l'outil analytique a été adapté et intégré en boîte à gants pour répondre aux exigences de protection liées à l'utilisation des matériaux nucléaires mais aussi pour répondre à celles concernant le domaine spectral choisi. Par exemple, une fenêtre en fluorure de magnésium a été ajoutée sur le trajet optique pour permettre le nettoyage de l'optique de la lampe à décharge (dépôt de particules pulvérisées) sans rompre le vide du spectromètre tout en évitant la contamination de ce dernier. Bien que le matériau MgF_2 ait la meilleure transmittance dans le VUV, cet ajout a pour conséquence l'absorption d'une partie du rayonnement ce qui signifie aussi un signal analytique moins intense.

Après optimisation du montage expérimental et des conditions d'analyse, les performances obtenues pour les 4 éléments étudiés dans des étalons certifiés (matrices : acier inoxydable, fer et titane) sont satisfaisantes selon l'auteur de la seconde thèse (Tableau 1). Les droites d'étalonnage présentent une bonne linéarité et le RSD sur l'intensité du signal est inférieur à 2 % pour le carbone et l'azote, à 4 % pour l'oxygène et à 8 % pour l'hydrogène. Un transfert d'étalonnage est également proposé pour le dosage du carbone dans deux matrices nucléaires (uranium appauvri et plutonium). En utilisant une droite d'étalonnage construite à partir d'étalons certifiés de fer, titane, nickel et d'acier inoxydable, la quantité de carbone contenue dans deux échantillons nucléaires a été déterminée et comparée aux résultats obtenus par une autre méthode d'analyse (analyseur gaz) (Tableau 2). Une étude statistique a montré que les teneurs étaient concordantes avec une probabilité de 95 %. Il a également été montré au cours de ces travaux que la raie d'émission du carbone (156,14 nm) n'était pas interférée par l'uranium et le plutonium.

	Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (ppm)
Carbone	156,14	0,5
Azote	149,26	15
Oxygène	130,22	22
Hydrogène	121,57	72

Tableau 1 : Tableau donnant les longueurs d'ondes utilisées pour les études et les limites de détection (calculées) pour les 4 éléments légers étudiés dans des matrices non nucléaires (données extraites de la référence [2]).

Matrice analysée	GD-AES	Analyseur gaz
Uranium	46 ± 14	68 ± 15
Plutonium	594 ± 62	614 ± 40

Tableau 2 : Concentrations en carbone (ppm) des deux matrices nucléaires déterminées par GD-AES-VUV et par un analyseur gaz (données extraites de la référence [2]).

Dans ce cas présent, l'apport du domaine VUV est d'importance puisqu'il a permis d'observer des raies d'émission d'éléments réputés difficiles à doser, sans interférences spectrales. Et la conséquence est une quantification de grande qualité et une compétitivité par rapport à une autre technique d'analyse.

I.4.e. Spectrométrie d'émission de fluorescence X

Lorsqu'un électron d'une couche interne (d'énergie E_0) est arraché à un atome par un rayonnement électromagnétique ou par des particules de forte énergie, un électron d'une couche d'énergie supérieure E_1 vient *immédiatement* prendre la place en émettant un photon d'énergie $E_1 - E_0$ caractéristique de l'atome (Figure 5). Il faut noter que la longueur d'onde du rayonnement émis appartient alors au domaine des rayons X.

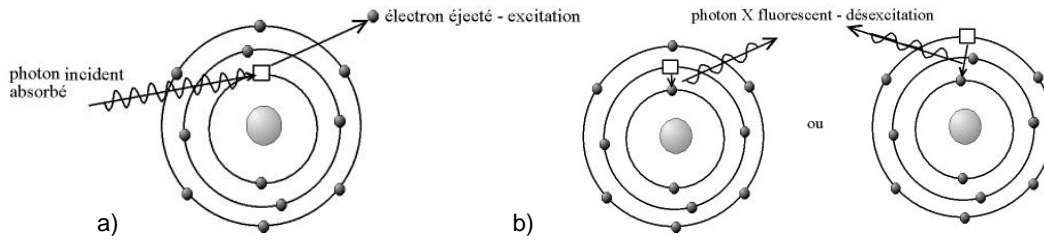


Figure 5 : Principe de la fluorescence : a) ionisation de l'atome par un rayonnement ; b) désexcitation par émission fluorescente.

La spectrométrie d'émission de fluorescence X est une technique analytique du solide et du liquide basée sur l'observation de l'intensité lumineuse émise *immédiatement* après excitation des éléments d'un échantillon par un rayonnement de photons X ou gamma, d'ions, ou d'électrons. Le spectre de rayons X émis est caractéristique de la composition du matériau. Comme dans le cas de la spectrométrie d'émission atomique, en spectrométrie de fluorescence, ce spectre donne des informations qualitatives et quantitatives sur les composants de l'échantillon.

1.4.e.i. Principe et appareillage

Un spectromètre de fluorescence X (XRF pour *X-ray fluorescence spectrometry*) comporte une source de rayons X qui peut être un générateur de photons X ou une source radioactive. Le rayonnement issu de cette source, appelé rayonnement primaire, interagit avec les atomes de l'échantillon. La désexcitation donne lieu à une émission de rayons X, dite secondaire, caractéristique de la transition entre les deux niveaux d'énergie, et donc de l'atome ionisé. Ce rayonnement secondaire est ensuite collecté par un spectromètre, dont il existe deux types : dispersif en longueurs d'onde (WDS) (Figure 6) et dispersif en énergie (EDS) [32], ce qui permet l'identification des éléments du matériau, l'énergie

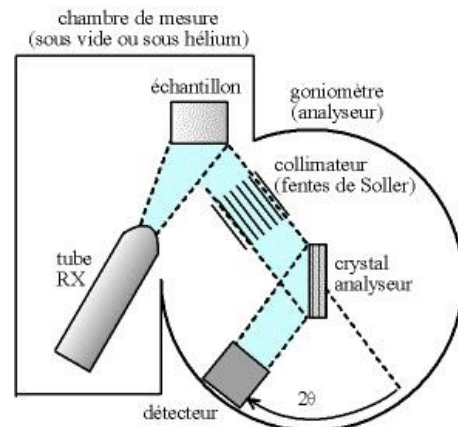


Figure 6 : Schéma de principe d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueurs d'onde.

des transitions électroniques étant connue par des bases de données de référence. Le spectre en énergie est obtenu directement au moyen d'une diode dont le signal varie selon l'énergie de chaque photon incident. En ce qui concerne le spectre en longueur d'onde, celui-ci est obtenu par rotation d'un cristal faisant office de réseau associé à un détecteur mobile.

Lors d'une analyse dispersive en longueurs d'onde (WDS), seuls les photons X d'une unique longueur d'onde parviennent jusqu'au détecteur tandis qu'en analyse dispersive en énergie (EDS), les photons X de toutes les longueurs d'onde sont détectés. L'avantage de l'EDS par rapport au WDS est donc la possibilité de mesurer tout le spectre simultanément. En revanche, la résolution spectrale de la spectrométrie WDS est nettement supérieure à celle de l'EDS.

1.4.e.ii. Avantages et inconvénients

Une analyse par spectrométrie de fluorescence X est exacte, non-destructive, multi-élémentaire. La XRF est aussi directe et rapide (quelques dizaines secondes à quelques centaines de secondes par échantillon), ce qui en fait une technique adaptée pour l'analyse en ligne [33, 34]. Les limites de détection sont de quelques dixièmes de ppm ou de quelques ppm pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 14 ; elles sont de quelques ppm ou dizaines de ppm pour les éléments plus légers ($14 > Z > 8$). Il est important de noter qu'il existe des instruments XRF portables pour des analyses sur le terrain. Les analyses avec ce type d'instrument sont essentiellement qualitatives (comparaison avec une base de données) mais peuvent aussi être quantitatives dans certaines conditions (utilisation des algorithmes fournis et d'un étalon certifié pour vérifier les performances (si disponible) [35]), les limites de détection sont alors de quelques ppm à quelques dizaines de ppm.

Par contre, la XRF ne permet pas l'analyse des éléments tels que l'hydrogène, le lithium et le béryllium, car il faut qu'il y ait au moins un électron dans la couche électronique L des éléments pour faire une analyse par ce biais. Quant au carbone, au bore, à l'azote, à l'oxygène et au fluor, l'analyse en est difficile. L'analyse quantitative par cette technique présente quelques difficultés, car une partie non négligeable du rayonnement émis est réabsorbée par la matière avant de sortir de l'échantillon (effet de matrice⁹) [32, 36]. La fluorescence X est également soumise aux interférences spectrales comme plusieurs autres techniques analytiques.

1.4.e.iii. Applications

Commercialisée depuis les années 1950, la XRF est utilisée dans différents domaines tels que l'industrie minière et les cimenteries, la métallurgie, la conservation du patrimoine, la chimie, la géologie et la biologie. Dans l'industrie minière, la technique sert à l'analyse de minerais et minéraux [37] et permet également le contrôle de production dans les cimenteries. Quant aux aciers, ils peuvent être complètement analysés par fluorescence X, de même que les alliages non-ferreux et les métaux. Toutes sortes de roches peuvent être analysées, que ce soit pour déterminer la pollution de terrain ou pour de la prospection minière [37, 38]. Cette technique a aussi été utilisée dans le domaine du patrimoine pour l'identification des pigments de peintures et de céramiques, pour déterminer la composition quantitative de céramiques ou comme outil de terrain [39].

La XRF est une technique d'analyse que l'on retrouve également dans le domaine nucléaire, par exemple, pour le contrôle qualité de différents matériaux présents dans les réacteurs nucléaires. Pour réaliser ce contrôle qualité, Misra a développé une fluorescence X à réflexion totale pour la détermination d'éléments traces et majeurs entre autres dans des oxydes d'uranium et de thorium [40]. Scapin et al. ont quant à eux évalué les performances de la WDXRF et de la EDXRF pour déterminer la composition d'un combustible nucléaire (U_3Si_2) pour réacteur de recherches [41]. Ils ont obtenu des résultats satisfaisants avec des valeurs de RSD inférieures à 1 % et une erreur relative inférieure à 3,5 %. Ils ont conclu que dans leur cas, la technique XRF est équivalente aux méthodes volumétriques et gravimétriques grâce à différents tests statistiques. Cette technique peut également être utilisée dans le cadre d'études sur les matériaux de conditionnement des déchets nucléaires [42].

I.5. Spectrométrie d'absorption

I.5.a. Principe de la spectrométrie d'absorption

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.4.a, les atomes possèdent un certain nombre d'orbitales électroniques et il est possible pour les électrons de passer d'un niveau à un autre en absorbant ou en libérant de l'énergie, sous forme de lumière notamment. Donc, lorsqu'un atome absorbe un photon, il est excité et l'un de ses électrons passe sur une orbitale d'énergie supérieure, on a alors absorption d'une partie du rayonnement d'excitation.

L'absorbance, qui est le logarithme du rapport des intensités lumineuses incidente et transmise, est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser selon la loi de Beer-Lambert : Eq. 2.

$$A = \log(I_0/I) = \varepsilon_\lambda l C \quad \text{Eq. 2}$$

avec A l'absorbance, I_0 l'intensité incidente, I l'intensité transmise, ε_λ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ à laquelle la mesure est faite, l le trajet optique dans l'échantillon et C la concentration de l'analyte.

La spectrométrie d'absorption permet donc d'observer le spectre des raies absorbées par la matière correspondant à l'excitation des atomes. Ce type de spectrométrie fonde une méthode analytique qui relie l'intensité lumineuse absorbée à une longueur d'onde typique des éléments à leur concentration. On peut obtenir tant une information qualitative que quantitative de l'échantillon analysé. Les appareils comme le spectromètre ultraviolet-visible ou le spectromètre d'absorption atomique sont basés sur ce principe d'absorption de la lumière.

I.5.b. Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine allant de l'ultra-violet au proche infrarouge (200 nm – 1 100 nm). Elle s'applique essentiellement à des liquides comportant des molécules, ions ou complexes qui absorbent les rayonnements électromagnétiques UV-Visibles. Les solides transparents (verres, films minces [43]) peuvent aussi être analysés par cette technique.

I.5.b.i. Principe et appareillage

Le spectromètre UV-VIS mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon liquide et la compare à l'intensité lumineuse issue d'un échantillon de référence contenant le même solvant que l'échantillon et dans une cuve identique (I_0). Comme nous l'avons vu précédemment, l'absorbance est ensuite calculée à partir de ces intensités puis est reliée à la concentration en analyte dans la solution par la loi de Beer-Lambert. L'appareillage dans sa forme la plus basique est composé d'une source, d'un monochromateur ou d'un polychromateur, d'un porte échantillon et d'un détecteur (Figure 7). La source est une combinaison de deux lampes, l'une au deutérium qui émet dans l'ultraviolet et l'autre au tungstène pour le visible. Dans le cas d'un spectromètre monocanal,

les cuves contenant l'échantillon et la référence sont placées après le monochromateur. Pour un spectromètre multicanaux, les positions sont inversées, le rayonnement émis par la source traverse d'abord l'échantillon et la référence puis le système dispersif (prisme ou réseau). Les détecteurs les plus couramment utilisés sont les photomultiplicateurs, les photodiodes ou les barrettes de photodiodes. L'appareil est relié à un ordinateur qui assure son pilotage, l'acquisition et le traitement des spectres d'absorbance.

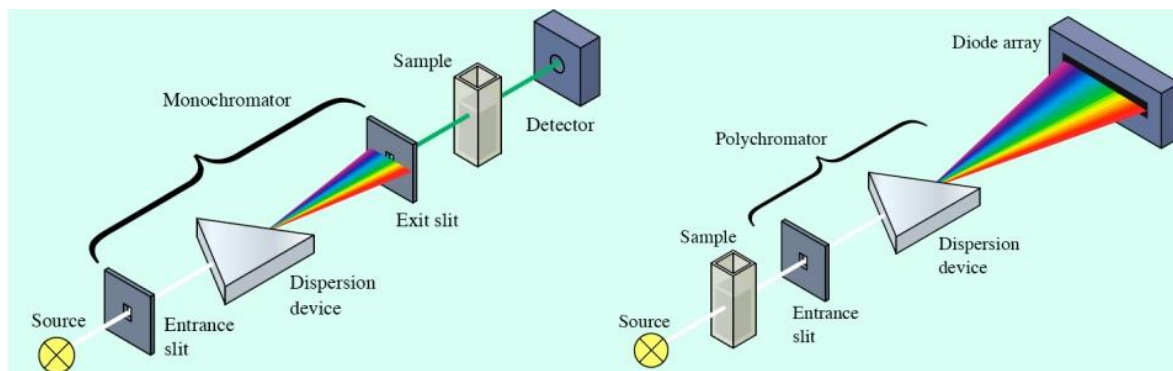


Figure 7 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible monocanal (à gauche) et multicanaux (à droite) [44].

1.5.b.ii. Performances analytiques

Cette technique possède une bonne sensibilité, les limites de détection peuvent atteindre $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle est également sélective, il existe souvent une longueur d'onde que seul le composé à doser absorbe, ce qui élimine l'étape de séparation lors de la préparation de l'échantillon. Cependant, cette sélectivité n'est valable que dans le cas d'échantillons peu complexes du fait de la largeur des bandes d'absorption moléculaires. Une autre bonne performance concerne la justesse, les erreurs ne dépassant pas 5 %. Lors d'une analyse, il est nécessaire de réaliser une droite d'étalonnage $A = f(C)$ à la longueur d'onde d'absorption de l'élément à considérer (loi de Beer-Lambert) pour obtenir l'information quantitative. Les analyses par cette méthode sont simples à mettre en œuvre et sont relativement rapides (de l'ordre de quelques minutes par échantillon). Il est également possible d'adapter cet appareillage pour réaliser des analyses en ligne. Grâce aux fibres optiques, les photons issus de la source peuvent être transportés jusqu'à la ligne de production et peuvent ensuite être récupérés après absorption par le milieu étudié [45].

1.5.b.iii. Applications

La spectrométrie UV-Visible est présente dans plusieurs domaines : chimie minérale, chimie organique, environnement, biologie, biochimie. Par exemple, 90 % des analyses médicales sont réalisées avec cette technique.

La spectrométrie UV-Visible trouve une utilité en tant qu'outil qualitatif et/ou quantitatif dans la chimie du plutonium et de l'uranium. Ces deux éléments, sous forme liquide, peuvent être sous différents états d'oxydation que l'on peut détecter par cette technique. Par exemple, lors du recyclage du combustible nucléaire, cette technique analytique ainsi que d'autres est exploitée pour la recherche sur la compréhension des mécanismes réactionnels du procédé [46]. La spectroscopie UV-Visible a également été développée avec succès par

Warburton et al. pour suivre en temps réel le processus d'extraction et de séparation des actinides au cours de leur recyclage [45]. Une autre équipe de recherche [47] s'en est servie afin de créer un procédé de recyclage du combustible nucléaire différent de celui mis en place actuellement. Le point commun entre ces différentes études est l'optimisation du cycle de retraitement du combustible radioactif. Une autre application concerne la surveillance de l'environnement et les études qui y sont associées comme par exemple la migration des radio-isotopes dans la nature [48].

I.5.c. Spectrométrie d'absorption atomique à flamme et à four graphite

La spectrométrie d'absorption atomique à flamme, ou SAA-F, et celle à four graphite (SAA-FG), variante de la SAA-F, sont des techniques d'analyse quantitative qui permettent de doser quelque 70 éléments de la classification périodique, généralement sous forme de solution.

I.5.c.i. Fonctionnement

L'analyse repose sur l'absorption résonante des photons par les atomes à l'état fondamental, c'est-à-dire que les photons provenant de la source d'excitation ont une énergie correspondant à une transition électronique des atomes étudiés. Pour obtenir les éléments à analyser à l'état d'atomes libres, l'échantillon liquide, sous forme d'aérosol, est porté à une température de plusieurs milliers de degrés Kelvin dans une flamme ou un four à graphite. Une source lumineuse (lampe à cathode creuse), dont la longueur d'onde est spécifique de l'élément à doser, fait ensuite passer les atomes libres de l'état fondamental à un état excité, on a alors absorption d'une partie du rayonnement.

Comme le montre la Figure 8, le système d'atomisation de la SAA-F est une flamme de quelques millimètres d'épaisseur et longue d'une dizaine de centimètres, elle est alimentée par de l'acétylène et de l'oxygène dans la plupart des cas. Sa température est comprise entre 2000 et 3000 kelvins. La SAA-FG, qui a vu le jour afin d'améliorer le rendement d'atomisation, est basée sur le chauffage électrique de l'échantillon dans un récipient en graphite (Figure 9). Sa température varie de la température ambiante jusqu'à 3000 kelvins, un profil de température peut donc être programmé pour l'analyse.

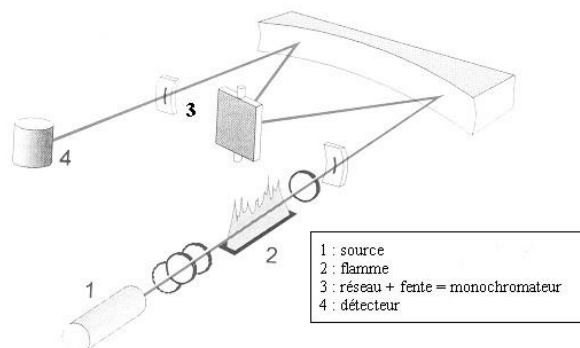


Figure 8 : Principe d'un spectromètre d'absorption atomique, ici, à flamme [49].



Figure 9 : Schéma d'un récipient de graphite pour SAA-FG (Perkin Elmer).

1.5.c.ii. Avantages et inconvénients

Les spectrométries de flamme et à four graphite sont des techniques sensibles et sélectives. La quantité d'échantillon liquide nécessaire pour une analyse par SAA-F est d'une dizaine de millilitres contrairement à la SAA-FG où il ne faut que quelques microlitres ou milligrammes. Les limites de détection pour les deux techniques sont de l'ordre de la ppm, voire de la ppb pour la SAA-FG. Un des avantages supplémentaires de cette dernière est la possibilité d'analyser directement des échantillons solides. Le temps d'analyse est en général de 5 minutes par élément et par échantillon (en supposant 3 répliques) pour la SAA-FG et de 15 secondes pour la SAA-F [16]. Ces techniques sont suffisamment automatisables peu complexes pour pouvoir être intégrées sur une ligne de production à condition toutefois d'ajouter une ligne automatisée de préparation et d'injection de l'échantillon ; des études ont été menées en ce sens [50].

Les inconvénients sont les interférences spectrales (absorptions non spécifiques, superposition de l'émission et de l'absorption d'un même élément) et les effets de matrice⁹ dans les deux cas. La SAA-F est aussi sujette à d'autres effets susceptibles d'introduire un biais sur le signal. Pour cette technique, la solution est pompée et nébulisée avant la flamme. Par exemple, un changement de viscosité de la solution peut entraîner une modification de la vitesse d'aspiration du nébuliseur ou de la taille des gouttelettes et influencer la mesure de l'absorbance.

1.5.c.iii. Applications

La SAA-F est apparue dès les années 50 tandis que sa variante (FG) apparaissait dans les années 60. Jusqu'aux années 80, ces deux techniques étaient très utilisées dans les laboratoires mais avec le développement de l'ICP-AES (≈ 1970), dont les performances sont bien meilleures, la SAA fut un peu moins utilisée. Par exemple, cette technique peut être employée, entre autres, pour l'analyse d'eaux douces et salées, de liquides biologiques et agro-alimentaires.

Dans plusieurs pays, la spectrométrie d'absorption atomique est fréquemment employée pour la détermination quantitative de nombreux éléments dans les matériaux nucléaires en raison de sa reproductibilité, de son coût bon marché et de sa facilité d'utilisation. La SAA-F est généralement dédiée à l'analyse quantitative, pour cela, les échantillons, essentiellement de l'uranium pur ou oxydé, sont traités afin de séparer la matrice radioactive des impuretés à analyser [51, 52, 53]. Bien que sa variante puisse être aussi utilisée pour des analyses quantitatives, elle permet en plus de réaliser des études sur les effets de matrice et sur les mécanismes de vaporisation et d'atomisation [54, 55]. En effet, depuis les années 1970, plusieurs équipes de recherches se sont intéressées à ces sujets dans le but de réaliser des analyses directes, c'est-à-dire sans étape de séparation des matériaux nucléaires par cette

technique. Un laboratoire en particulier, le service de Radiochimie du Centre de Recherche Atomique Bhabha d'Inde, a apporté une importante contribution pour la compréhension des effets de matrice et des mécanismes d'atomisation [56, 57, 58, 59, 60].

I.6. Spectrométrie de masse

Nous avons vu jusqu'à présent que la spectroscopie permettait d'analyser la lumière visible et le rayonnement électromagnétique dans toutes les gammes de fréquence. Cependant, il existe un autre type de spectroscopie : la spectrométrie de masse. Cette méthode de caractérisation repose sur la mesure des masses atomiques ou moléculaires des analytes présents dans un échantillon. Ses principes physiques sont différents de ceux de la spectroscopie optique et sont présentés dans cette partie.

I.6.a. Principe de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans un échantillon à étudier. Pour obtenir ce résultat, on transforme une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement, plasma, décharge lumineuse...). Puis sous un vide poussé, ces ions sont soumis à un champ électrique et/ou magnétique permettant ainsi de les séparer selon leur *rapport masse sur charge*. Après la séparation, les ions sont captés par un détecteur. Les résultats sont représentés sous forme de spectre de masse où l'on a en ordonnée l'abondance des ions formés et en abscisse le rapport masse/charge [12].

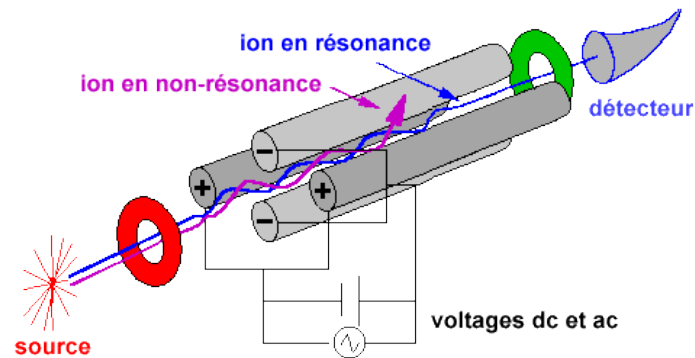
De plus, la spectrométrie de masse est capable de donner une information isotopique. Cette information peut être utilisée pour des mesures de rapport isotopique et pour l'analyse d'échantillons ayant des abondances isotopiques non naturelles.

Un spectromètre de masse comporte une source d'ionisation suivie d'un ou plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits suivant leur rapport masse/charge, d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal, et enfin d'un système informatique pour le traitement du signal.

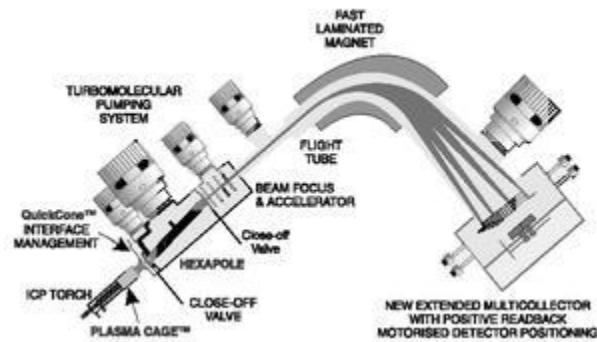
I.6.b. Spectrométrie de masse à plasma induit par couplage

Le sigle ICP-MS signifie *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* soit spectrométrie de masse à plasma induit par couplage. C'est une technique analytique basée sur le couplage d'une torche plasma générant des atomes et des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare, identifie et quantifie les éléments ionisés constitutifs d'un échantillon liquide en fonction de leur rapport masse/charge. Les analyseurs les plus couramment rencontrés sont à quadripôle (Figure 10a) ou à secteur magnétique (Figure 10b). Ce dernier a une meilleure résolution et une gamme m/z analysable plus étendue que le quadripôle. Par contre, le spectromètre quadripolaire est moins coûteux et reste l'analyseur le plus répandu dans les laboratoires d'analyse.

Tout comme l'ICP-AES, l'ICP-MS peut être couplé en aval d'une colonne chromatographique ou d'une ablation laser selon les besoins.



(a) Analyseur quadripolaire



(b) Analyseur magnétique à multi-collection

Figure 10 : Principe d'un spectromètre de masse quadripolaire (a) et à secteur magnétique (b).

1.6.b.i. Performances analytiques

L'ICP-MS est devenue une technique incontournable pour l'analyse simultanée des éléments traces (de l'ordre de quelques mg/L ou ppm à quelques $\mu\text{g/L}$ ou ppb) et ultra-traces (de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$ à quelques ng/L ou *part per trillion* (ppt)) et pour la détermination des rapports isotopiques. Elle permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments de la classification périodique dans des matériaux variés. Ses avantages sont sa grande sensibilité, sa gamme dynamique (jusqu'à 6 ordres de grandeur), ses limites de détection basses (de l'ordre de la ppt), sa facilité de mise en œuvre (hors préparation des échantillons) et sa rapidité (environ 5 minutes par échantillon en moyenne) [16].

Cependant, il existe quelques inconvénients comme les interférences spectrales (isobariques¹¹, polyatomiques¹²) et les interférences non spectrales (effets de matrice⁹).

¹¹ Une interférence isobarique est observée lorsque deux éléments ont des isotopes de masses équivalentes. Par exemple : ^{58}Ni avec ^{58}Fe , ^{40}Ar avec ^{40}Ca .

¹² Les interférences polyatomiques résultent de la formation d'ions moléculaires de rapport m/z équivalents à ceux des analytes étudiés. Les ions moléculaires se forment à partir des ions présents dans le plasma et ceux-ci proviennent de l'atmosphère, du gaz plasmagène et de la matrice. Par exemple : $^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}$ avec ^{75}As , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ avec ^{56}Fe .

L'analyse peut également se révéler difficile dans le cas de solutions constituées de matrices chargées. De plus, cette technique est difficilement transposable sur ligne de production pour différentes raisons telles que le besoin de personnel qualifié pour développer les méthodes d'analyse et pour les exploiter, l'automatisation limitée (logiciel) et le coût.

1.6.b.ii. Applications

Depuis sa commercialisation en 1983, cette technique est devenue incontournable dans les laboratoires et on la retrouve dans les mêmes domaines que l'ICP-AES. L'analyse isotopique est son principal atout.

Comme il l'a été mentionné au paragraphe 1.6.a, l'ICP-MS est capable de déterminer des rapports isotopiques. Cette capacité est utilisée dans le domaine nucléaire, notamment sur le combustible MOX¹³ [61] ou sur des échantillons géologiques [62].

L'ICP-MS permet également la détermination de la concentration d'actinides ou d'impuretés jusqu'à de très faibles niveaux dans des échantillons environnementaux, biologiques, géologiques ou dans des déchets radioactifs. Par exemple, Becker et al. [63] ont réalisé une étude afin d'examiner l'influence d'un système de nébulisation sur la détermination d'éléments radioactifs présents dans des déchets nucléaires et des échantillons de l'environnement par ICP-MS. Ils obtiennent des limites de détection pour six éléments (Ra, Th, Np, U, Pu, Am) allant de 0,012 à 0,110 ppt et un RSD inférieur à 2 % avec le système testé. Ils montrent alors que ces performances sont supérieures à celles obtenues avec deux systèmes de nébulisation classiques.

D'autres auteurs, à savoir, Oliviera Junior et al. [64] et Pilon et al. [65], ont, pour leur part, déterminé le taux d'impuretés contenues dans le combustible nucléaire (UO₂ et Pu métal). Les deux équipes de recherches ont utilisé une méthode de dosage directe, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas effectué de séparation entre la matrice et les éléments d'intérêt, ils ont dilué suffisamment les échantillons avant analyse et, dans le cas de l'expérience de Pilon, ont comparé les résultats avec deux méthodes de référence (ICP-AES et SSMS¹⁴).

1.6.c. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation

La spectrométrie de masse à thermo-ionisation, ou TIMS, (*Thermal Ionisation Mass Spectroscopy*) est une méthode analytique qui détermine la composition isotopique des échantillons analysés avec une très haute exactitude.

1.6.c.i. Principe et appareillage

La source d'ions est composée d'un filament (Figure 11) sur lequel est déposée la substance à analyser (quelques μL). Le tout est placé face à un système d'extraction et de focalisation. Le filament est ensuite chauffé, sous vide, à une température qui varie entre quelques centaines de degrés Celsius et 2000°C environ. Les ions formés par thermo-ionisation passent par le système de focalisation qui permet d'accélérer et d'optimiser le faisceau d'ions. Ils sont par la suite séparés par un analyseur, généralement constitué d'un secteur magnétique, puis détectés simultanément par plusieurs détecteurs dans le cas de la

¹³ Le combustible MOX est un mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium.

¹⁴ SSMS = Spectromètre de masse à source étincelle.

spectrométrie de masse multi-collection (Figure 10b). Le tout est maintenu sous un vide poussé de 10^{-6} – 10^{-7} Pascal. Les filaments sont constitués de métaux ayant une très grande pureté, ils doivent être réfractaires, avoir une fonction de travail élevée et être composés d'éléments non contenus dans les échantillons. Le rhénium est un bon matériau pour ces filaments.



Figure 11 : Photo d'un filament pour TIMS.

1.6.c.ii. Performances analytiques

Cette technique est sans doute la plus ancienne, la plus utilisée et la plus exacte ($\leq 0,01$ % [66]) pour l'analyse isotopique des composés inorganiques. La sensibilité de la méthode est bonne (de l'ordre du ppb) et le RSD sur le rapport isotopique excellent ($< 0,002$ % [67]). Les très bonnes performances du TIMS comparées à celles de l'ICP-MS sont liées à la détection des ions. En effet, le système multi-collection du TIMS permet de s'affranchir des éventuelles fluctuations de la source d'ions.

Par contre, il est indispensable de purifier l'échantillon avant le dépôt sur le filament pour éviter les éléments gênants (alcalins) et ceux donnant des interférences isobariques. Cette étape supplémentaire dans la préparation de l'échantillon augmente par conséquent le temps d'analyse global. De plus, le TIMS ne peut pas être utilisé sur une ligne de production du fait de la pré-concentration des analytes qui doit être faite manuellement sur le filament.

1.6.c.iii. Applications

Comme nous venons de le voir, le TIMS permet de faire de l'analyse isotopique. Cette capacité est plus qu'intéressante, notamment dans le domaine de la sûreté et de la défense nucléaire. En effet, il est très important de définir la signature isotopique de l'uranium ou du plutonium dans ces deux applications, d'une part pour surveiller les activités nucléaires légales et identifier celles qui sont illégales et d'autre part pour attribuer une localisation à un échantillon radioactif inconnu [68, 69]. C'est dans cette optique que des chercheurs de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) ont fait une étude complète sur la spectrométrie de masse à thermo-ionisation de l'uranium et du plutonium [68]. Ils ont établi les performances de deux appareils TIMS et mesuré différents rapports isotopiques tout en variant certaines conditions opératoires (chauffage du filament, modèle d'appareil entre autres).

Une équipe de recherche de l'Agence de l'Energie Atomique du Japon a développé une méthode de dosage de tous les isotopes de l'uranium et du plutonium provenant de combustible MOX simultanément. Habituellement, les isotopes de ces éléments et leur ratio sont déterminés séparément par différentes techniques et après séparation chimique à cause de plusieurs interférences. La méthode de Lee et al. permet de mesurer simultanément huit rapports isotopiques dans le combustible MOX en utilisant un chauffage continu du filament [69].

I.6.d. Spectrométrie de masse à décharge lumineuse

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (*Glow Discharge Mass Spectroscopy*) est une technique d'analyse isotopique et multi-élémentaire d'échantillons solides, conducteurs ou isolants.

I.6.d.i. Principe et appareillage

La GD-MS a comme source d'ionisation une lampe à décharge lumineuse dont le principe est décrit plus en détails dans le paragraphe [I.4.c](#). Cette technique permet donc l'analyse multi-élémentaire d'échantillons solides par érosion dans une décharge d'argon à basse pression. Les atomes évaporés sont ensuite ionisés dans le plasma et injectés dans un spectromètre de masse, qui les sépare et les analyse.

I.6.d.ii. Performances analytiques

La technique GD-MS est une excellente technique analytique du solide pour la détermination directe d'impuretés et de profils de profondeur. Les appareils commerciaux équipés de systèmes de détection sensibles et rapides permettent une détermination des éléments traces dans des matériaux solides avec une sensibilité et une exactitude très bonnes (de l'ordre du pourcent pour des concentrations de quelques dizaines de ppm). Les avantages de cette technique sont des limites de détection basses (de l'ordre de la ppb voire moins) et sa capacité à mesurer tous les éléments du tableau périodique et leurs isotopes [19, 70]. Par contre, la GD-MS présente les mêmes inconvénients que la GD-AES, en particulier liés aux contraintes sur la géométrie de l'échantillon.

I.6.d.iii. Applications

Les applications analytiques de cette méthode sont les mêmes que pour la GD-AES auxquelles l'analyse isotopique peut être ajoutée et elle est également exploitée dans les mêmes domaines industriels.

On rencontre cette technique fréquemment dans le cycle du combustible nucléaire pour l'analyse quantitative d'oxydes d'uranium et de plutonium, de combustible MOX, de combustible simulé, des gaines de combustible en zirconium ou des déchets nucléaires vitrifiés [71]. De plus, des profils de profondeur sur les gaines en zirconium peuvent être réalisés afin de connaître le taux de corrosion du matériau [71]. La technique est aussi utilisée pour la détermination de radio-isotopes dans des échantillons environnementaux contaminés.

I.7. Spectroscopie nucléaire

La spectroscopie nucléaire est uniquement dédiée aux radionucléides et est basée sur une de leurs spécificités décrites au paragraphe [I.2.b](#), à savoir l'émission de rayonnements ionisants α , β , γ et neutronique.

I.7.a. Principe de la technique

Le principe de ce type de spectrométrie est quelque peu différent de celui de la spectrométrie optique. En spectrométrie nucléaire, les noyaux atomiques absorbent et émettent des photons ou des particules.

Pour la spectrométrie γ , le rayonnement émis est un rayonnement de photons gamma très énergétique. Cette énergie correspond aux différences d'énergie des noyaux et peut donc être utilisée pour identifier les éléments. Le spectre gamma représente un histogramme donnant la population de photons détectés en fonction de leur énergie.

Pour les spectrométries α et β , le rayonnement émis est sous la forme de particules : particule α (noyau d'hélium 4) et particule β (électron (β^-) ou positon (β^+)) ; suite à l'émission de ces rayonnements, l'atome change de nature. La spectrométrie alpha présente un spectre énergétique lié à la différence de masse entre les noyaux père et fils. Pour la spectrométrie bêta, le spectre énergétique correspond au nombre de particules émises en fonction de leur énergie cinétique.

Les éléments analysables par la spectroscopie nucléaire sont :

- Soit des éléments radioactifs comme les actinides ;
- Soit les autres éléments du tableau périodique à condition qu'ils aient au moins un radio-isotope instable.

Pour satisfaire ce dernier point, il est d'abord nécessaire d'activer les éléments au moyen d'un rayonnement de neutrons (activation neutronique). Pour ce faire, les échantillons doivent être irradiés au cœur d'un réacteur pendant un laps de temps plus ou moins long allant de quelques minutes à quelques heures.

I.7.b. Spectrométries alpha, bêta et gamma

Les rayonnements alpha et bêta sont peu pénétrants et demandent des mesures sous vide ou avec des solutions de scintillation. Par contre, le rayonnement gamma traverse la matière et est facilement détectable.

I.7.b.i. Appareillages

Il existe deux types d'appareillage pour mesurer le rayonnement alpha. Le premier utilise une chambre d'ionisation munie d'une grille de potentiel (chambre à grille) et le second utilise un détecteur semi-conducteur (Silicium) placé dans une chambre à vide. La scintillation liquide permet aussi la mesure des particules alpha mais est essentiellement utilisée pour la détermination du rayonnement bêta. En ce qui concerne le rayonnement gamma, il existe trois types de détecteur : à scintillation (solide), à semi-conducteur et à gaz. Il est à noter que les détecteurs à scintillation sont les plus utilisés et sont d'une composition simple : un cristal ou un liquide de scintillation, un photomultiplicateur et une électronique de comptage.

Toutes ces techniques de mesure sont des techniques pour l'analyse de liquide et requièrent donc un traitement de l'échantillon (mise en solution, séparation, purification, pré-concentration...) qu'il soit solide ou liquide.

Il existe aussi des sondes basées sur les appareillages cités précédemment qui ne sont utilisées que pour le comptage des rayonnements émis par les matériaux. Ces appareils donnent une information sur la nature des rayonnements et leur nombre mais aucune sur l'identité des éléments.

1.7.b.ii. Performances analytiques

➤ Spectrométrie alpha :

Le premier critère de performance de cette technique est la résolution obtenue sur le pic. Ce critère dépend de la variation d'énergie de la particule alpha lors de son émission jusqu'à sa pénétration dans le dépôt ainsi que de la qualité du détecteur. Les meilleures résolutions sont généralement obtenues avec le détecteur Silicium (environ 8,5 keV) comparées à la chambre à grille (environ 25 keV). Le second critère est le rendement de détection (typiquement entre 10 % et 45 % [72]), très important pour l'analyse de traces. Dans ce cas, c'est la chambre à grille qui a le meilleur rendement de détection [73].

La plus grande contrainte est liée aux caractéristiques du rayonnement alpha qui a un très faible parcours dans la matière : la dispersion en énergie est d'autant plus importante que l'épaisseur de la matière traversée est grande. Afin de s'affranchir de cet inconvénient, les échantillons sont constitués de couches minces les plus uniformes possibles [74, 73].

➤ Spectrométries bêta et gamma :

Ces deux rayonnements peuvent être analysés par scintillation, liquide et/ou solide, comme nous l'avons vu précédemment. Les performances de la scintillation liquide sont essentiellement liées au cocktail de scintillation et à son efficacité de comptage [75]. La scintillation solide est basée sur l'emploi d'un cristal scintillant dont l'intensité de luminescence dépend fortement de la température ambiante. Cependant, l'un des intérêts de cette dernière est la préparation minimale de l'échantillon [76]. De plus, une mesure simultanée des rayonnements β et γ est possible puisque l'émission gamma fait souvent suite à une désintégration β [77]. La scintillation solide (cristal Si(Li)) a une résolution comprise entre 0,15 keV et 5,9 keV, son efficacité de détection est inférieure à 10 % et les limites de détection sont généralement supérieures à 50 mBq [72].

La scintillation liquide possède une efficacité de détection bien meilleure que la spectrométrie α ou gamma mais est accompagnée d'un bruit de fond important, d'une sélectivité limitée et d'une mauvaise résolution des spectres. Les limites de détection les plus basses sont atteintes avec la spectrométrie alpha (de l'ordre de 10^{-4} Bq \approx 0,05 pg ^{239}Pu [67]) qui a aussi l'avantage d'avoir la meilleure résolution spectrale et un bruit de fond instrumental faible. Cependant, ces bonnes performances sont obtenues après traitement chimique de l'échantillon, impliquant ainsi un temps d'analyse relativement long. Enfin, la spectrométrie γ se situe entre les deux autres spectrométries en termes de performances [76].

1.7.b.iii. Applications

Les différentes spectrométries citées ici ont des applications dans plusieurs domaines comme la radioprotection [78], la physique (données de désintégration nucléaire) et l'industrie nucléaire (analyse isotopique) [73], la surveillance radiologique de l'environnement [79, 80]...

1.7.c. Analyse par activation neutronique

L'analyse par activation neutronique (ou NAA pour *Neutron Activation Analysis*) est une technique analytique multi-élémentaire, elle est qualitative et quantitative et ce, pour des éléments majeurs, mineurs ou sous forme de traces ou d'ultra-traces [81, 82]. L'analyse isotopique des matériaux nucléaires fait également partie des possibilités de l'analyse par activation neutronique.

Elle consiste à irradier un échantillon par un flux neutronique, générant ainsi à l'intérieur de la matière des isotopes instables. Ces isotopes sont ensuite détectés et quantifiés au moyen de leur spectre gamma [83]. Les détecteurs gamma les plus souvent employés sont la scintillation solide et les semi-conducteurs. Cette méthode ne requiert pas de préparation particulière de l'échantillon. Bien que les liquides et les gaz puissent être analysés avec cette technique, ce sont surtout les matériaux solides qui sont privilégiés pour des raisons de sécurité du réacteur [83].

C'est une méthode sensible, les limites de détection sont comprises entre 0,1 et 10 ppm pour la plupart des éléments chimiques [84]. Elle a également l'avantage d'être non-destructive. Cependant, c'est une technique coûteuse et qui nécessite l'emploi d'un réacteur nucléaire comme source de neutrons [82].

Son champ d'applications est très divers comme l'archéologie [82], la métallurgie, la biologie [81], la biochimie, la géologie [84] ou l'industrie des semi-conducteurs.

1.8. Comparaison des performances analytiques des techniques

L'objectif de ce paragraphe est de résumer et de comparer les principales caractéristiques des méthodes analytiques présentées dans cet état de l'art.

Les Tableaux 3 et 4 comparent quelques paramètres les plus pertinents des différentes techniques analytiques utilisées dans l'industrie nucléaire. Cette comparaison a pour but d'identifier celle(s) qui serai(en)t la (les) plus adaptée(s) pour l'analyse d'impuretés dans des matériaux nucléaires solides. Les techniques spectroscopiques nucléaires ne feront pas l'objet de cette comparaison de performances. En effet, étant donné le besoin d'irradier les éléments recherchés dans les échantillons avant de les analyser, le temps d'analyse par ces techniques n'est pas compatible avec l'objectif recherché.

	ICP-AES	GD-AES	XRF
Limite de détection	ppb	quelques ppb à quelques centaines de ppm	ppm ($Z > 14$) quelques dizaines de ppm ($14 > Z > 8$)
Multi-élémentaire	oui	oui	oui ($Z > 8$)
Justesse	< 5%	≈ 5%	< 4%
Echantillon	liquide	solide	solide
Préparation	oui	minime	non
Analyse destructive	oui	légère érosion	non
Durée d'analyse (par échantillon, hors préparation)	≈ 5 min	quelques minutes	quelques minutes
Analyse isotopique	oui	oui	non
Analyse en ligne	non	oui	oui

Tableau 3 : Evaluation de différentes techniques analytiques d'échantillons solides (partie 1).

	UV-Visible	SAA	ICP-MS	TIMS	GD-MS
Limite de détection	ppm	ppb	ppt	ppb	dizaines de ppb
Multi-élémentaire	oui	non	oui	oui	oui
Justesse	< 5%	< 10%	< 4%	≈ 0,01%	< 3%
Echantillon	liquide	liquide	liquide	liquide	solide
Préparation	oui	oui	oui	oui	minime
Analyse destructive	non	oui	oui	oui	légère érosion
Durée d'analyse (par échantillon, hors préparation)	quelques minutes	5 min par élément	≈ 5 min	quelques minutes	quelques minutes
Analyse isotopique	non	non	oui	oui	oui
Analyse en ligne	oui	non	non	non	oui

Tableau 4 : Evaluation de différentes techniques analytiques d'échantillons solides (partie 2).

Il est à noter que certains paramètres (limites de détection, justesse ...) peuvent varier par exemple avec le modèle de l'appareil, l'analyste, les conditions opératoires ou la matrice. Les valeurs données pour ces paramètres doivent donc être considérées comme typiques.

Dans le cadre de la recherche d'impuretés à l'état d'éléments traces (de l'ordre de quelques ppm à quelques ppb), il est important d'avoir des limites de détection suffisamment basses pour les détecter et donc pour bien les quantifier. On peut voir à partir des données regroupées dans ces tableaux que presque toutes les techniques peuvent être exploitées pour la détermination de ce type d'impuretés avec une justesse globalement inférieure à 5 %. Malgré la bonne limite de détection de la spectrométrie d'absorption atomique, sa justesse est moins bonne et elle n'est pas multi-élémentaire contrairement aux autres techniques citées. On peut également remarquer que les techniques de spectrométrie de masse sont les plus performantes en termes de limite de détection et de justesse.

La rapidité d'analyse des appareils est un critère non négligeable à considérer. La spectrométrie UV-Visible est jugée comme la plus simple et la plus rapide à mettre en œuvre mais c'est sans compter le temps de traitement et de préparation de l'échantillon. Comme

pour la majorité des techniques décrites ici, l'échantillon solide doit passer sous forme liquide avant d'être analysé, ce qui augmente d'autant la durée d'analyse globale (et les sources d'erreur !). L'avantage en termes de rapidité d'exécution est donc donné aux sources GD et à la XRF, pour leur capacité à analyser directement des solides. On peut voir également que les techniques d'analyse du liquide sont destructives (sauf la spectrométrie UV-Visible).

Un avantage supplémentaire des techniques employant la spectrométrie de masse est l'analyse isotopique. On observe aussi que les techniques d'analyse du liquide ne permettent pas de faire de l'analyse en ligne directement sur des matériaux solides, la spectrométrie UV-Visible peut être utilisée en ligne mais uniquement sur des liquides. Ces appareils sont souvent volumineux, difficilement adaptables aux conditions industrielles et demandent des manipulations sur les échantillons. Le déplacement de ce type d'analyses dans un laboratoire semble donc le plus simple. Les techniques d'analyse du solide, quant à elles, sont plus adaptées pour l'analyse en ligne puisqu'il y a moins de contraintes liées aux échantillons.

Pour finir, dans l'industrie nucléaire, les techniques d'analyse du solide ont des avantages que n'ont pas celles du liquide. En effet, le temps d'exposition des opérateurs aux radiations est fortement réduit puisqu'il n'y a pas ou très peu de préparation des échantillons et on peut ajouter à cela une réduction significative du volume de déchets radioactifs.

I.9. Cahier des charges de la thèse

L'une des missions du Laboratoire de Chimie Analytique est l'analyse physico-chimique dans le but de contrôler la qualité d'échantillons d'actinide solides ou liquides, issus des lignes de production. Actuellement, ce type d'analyse est réalisé hors ligne, dans un laboratoire. Le délai entre le prélèvement et les résultats est important ce qui augmente d'autant le temps de fabrication. La solution envisagée pour optimiser la productivité pour les solides est de réaliser un pré-contrôle rapide de la composition élémentaire des pièces nucléaires directement sur les lignes de production.

Le besoin est donc de développer une méthode d'analyse en ligne de matériaux nucléaires solides pour en connaître sa composition en impuretés. Un cahier des charges a été fixé et est présenté ici, à commencer par les échantillons à analyser. Ceux-ci seront donc des matériaux radioactifs tels que l'uranium et le plutonium sous forme de solides de type métallique. En ce qui concerne l'information recherchée, il s'agit de faire l'analyse quantitative d'éléments majeurs et mineurs (impuretés) présents dans ces échantillons avec une incertitude de 3 % ou mieux.

Ainsi, la technique analytique qui sera retenue pour une implantation en ligne de fabrication de pièces nucléaires devra être :

- performante pour l'analyse quantitative d'impuretés ;
- directe ;
- rapide ;
- robuste ;
- adaptée aux environnements hostiles ;
- intégrable en boîte à gants (en partie ou totalement) ;

- génératrice d'une faible quantité de déchets ;
- automatisable.

Pratiquement aucune des techniques présentées dans ce chapitre ne semble répondre complètement au besoin. Elles sont presque toutes performantes pour l'analyse quantitative d'impuretés mais la plupart ne sont pas directes. Les sources GD pourraient convenir mais il faut pour cela des échantillons avec une géométrie adaptée à la source et un bon état de surface impliquant un peu de polissage par exemple. La XRF pourrait aussi convenir pour cette application et a fait l'objet d'une précédente étude dans le cadre d'une thèse [85].

I.10. Conclusion

Nous venons de voir dans ce chapitre plusieurs techniques spectroscopiques avec leurs avantages, leurs inconvénients et leurs applications possibles. Toutes sont exploitées dans l'industrie nucléaire, notamment dans le cycle du combustible.

Lorsque l'on veut connaître la composition de pièces métallurgiques nucléaires au cours de leur fabrication, plusieurs options s'offrent à nous : soit un échantillon est prélevé, transformé et analysé dans un laboratoire par une ou plusieurs techniques d'analyse du liquide, soit les pièces sont analysées directement sur les lignes de fabrication grâce aux techniques d'analyse du solide. Le choix se fait ensuite en fonction du type d'informations souhaité. Nous avons vu que pratiquement aucune des techniques présentées dans ce chapitre ne semble répondre complètement au besoin suivant : la détermination rapide de la composition élémentaire de pièces métallurgiques uranifères et plutonifères solides directement en ligne.

Cependant, il existe une autre technique spectroscopique travaillant directement avec des matériaux solides et qui présente de nombreux avantages pour cette application, il s'agit de la **spectrométrie de plasma créé par laser** (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*). Etant donné le retour d'expérience positif sur l'emploi du domaine VUV, il est plus qu'intéressant de coupler ce domaine de longueurs d'onde à cette spectrométrie optique pour l'analyse des matériaux nucléaires afin de s'affranchir au maximum des interférences spectrales induites par ce type de matériaux.

Chapitre II

Analyse de matériaux nucléaires par LIBS

II.1. Introduction

Depuis près de 30 ans, les techniques d'analyse basées sur l'ablation laser se sont considérablement développées puisque celles-ci permettent une analyse directe des matériaux sans passer par une préparation de l'échantillon. Il est à noter également que l'ablation laser réduit les risques de contamination et demande une quantité de matière bien moindre comparée à celle nécessaire pour une mise en solution. Le principe de ces techniques est simple : la matière ablatée est soit transportée vers une torche plasma (ICP) où une atomisation a lieu avant analyse par un spectromètre de masse ou optique, soit analysée directement à partir du rayonnement lumineux qui est émis. *Il s'agit alors de la spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser : la LIBS.*

La LIBS (*en anglais Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) est apparue dès 1962 – 1963 grâce à Brech et Cross [86] et à Debras-Guédon et Liodec [87], peu de temps après la création du premier laser par Théodore Maiman sur la base des travaux de Townes et Schawlow [88, 89]. Cependant, les premiers appareils commerciaux ne permettaient pas de concurrencer les techniques existantes en termes de précision et de simplicité d'appareillage, par conséquent, le procédé n'a alors pas été plus développé. Au début des années 80, la technique trouve un regain d'intérêt grâce aux progrès de l'instrumentation laser, des spectromètres et détecteurs, et aussi grâce à L. Radziemski et D. Cremers (LANL, Nouveau Mexique, USA) [90, 91, 92]. Elle va évoluer jusqu'au milieu des années 90 pour finalement aboutir à la forme que nous lui connaissons aujourd'hui [93]. Actuellement, la LIBS trouve sa place aussi bien dans les laboratoires pour la recherche fondamentale ou le développement industriel que dans l'industrie avec la métallurgie (pour l'analyse d'alliages [94]), le spatial (analyse de roches sur Mars [95]), la défense (détection d'explosifs ou d'agents biologiques [96]), et le nucléaire (détection et quantification de l'uranium [97, 98]).

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique des différents aspects de la technique LIBS. Tout d'abord, le principe et les différents mécanismes seront donnés, ainsi que ses avantages et inconvénients. Puis, nous verrons ses performances analytiques notamment dans le cas des matériaux solides. Une présentation des diverses applications possibles dans l'industrie nucléaire sera ensuite proposée. Enfin, avant de conclure ce chapitre, nous verrons l'intérêt de l'utilisation de la LIBS dans le domaine spectral de l'ultraviolet sous vide (Vacuum UltraViolet) et ses applications.

II.2. La LIBS

II.2.a. Principe de la technique

Le principe est simple et consiste à focaliser un faisceau laser à la surface d'un échantillon (solide, liquide ou gazeux [99]) dans le but de créer un plasma et d'analyser le spectre de la lumière émise par celui-ci.

Lorsque l'éclairement (densité surfacique de puissance) est supérieur au seuil d'ablation du matériau, celui-ci est alors vaporisé au niveau du point focal. Puis le faisceau laser ionise et chauffe la vapeur qui se développe au-dessus de la surface de l'échantillon, initiant ainsi un plasma dans lequel toutes les espèces (ions, atomes, molécules) sont excitées. Lorsque l'impulsion laser est terminée, le plasma poursuit son expansion dans l'atmosphère ambiante en se refroidissant. Les atomes et les ions présents dans le plasma se dés excitent alors en émettant un rayonnement lumineux caractéristique. Un dispositif optique collecte cette lumière et l'achemine vers un spectromètre où elle est décomposée en un spectre de raies dans la gamme de longueurs d'onde Ultraviolet - Visible jusqu'au proche Infrarouge (200 – 800 nm).

Ce spectre de raies d'émission atomique permet alors de déterminer qualitativement et quantitativement la composition de l'échantillon.

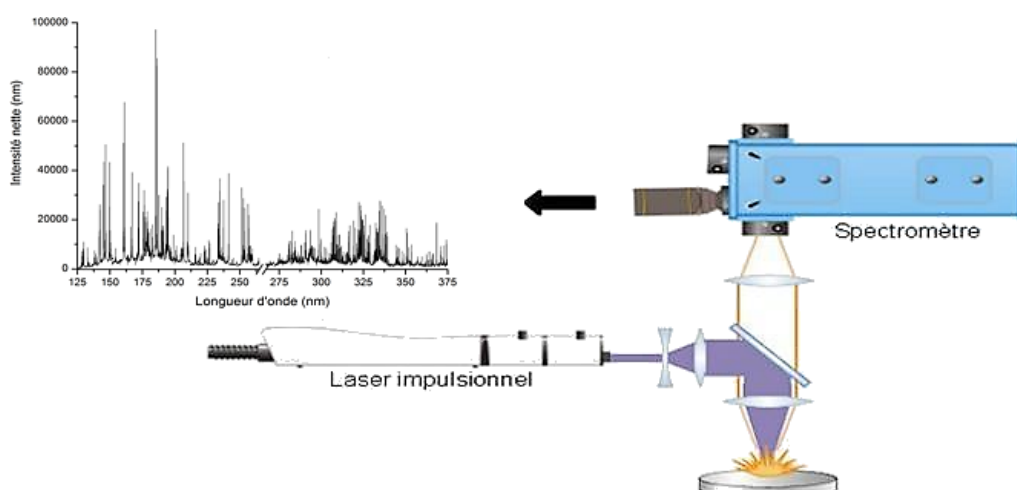


Figure 12 : Schéma de principe d'un montage LIBS.

Le schéma de principe d'une instrumentation LIBS est présenté sur la Figure 12. Elle est composée d'un laser impulsionnel déclenché (émission nanoseconde dans la plupart des cas), d'un système de focalisation, d'un système optique de collecte et d'un spectromètre optique couplé à un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur qui assure l'acquisition et le traitement des données. Le montage est similaire dans le cas d'échantillons liquides ou gazeux.

II.2.b. Mécanismes physiques

Dans ce qui suit, les principaux mécanismes physiques de l'ablation laser ainsi que les caractéristiques du rayonnement émis par le plasma sont décrits. Etant donné que les

phénomènes induits par ces mécanismes ne sont pas linéaires et qu'ils sont fortement couplés entre eux, cela rend difficile toute description générale de l'interaction laser/surface/plasma. Par conséquent, ils seront présentés de manière simplifiée.

II.2.b.i. Ablation laser

La focalisation d'une impulsion laser nanoseconde à la surface d'un échantillon provoque lors de son absorption par le matériau, un rapide et intense échauffement. Il en résulte une élévation de température localisée au niveau du point focal, qui lorsqu'elle ne peut être évacuée ni par conduction thermique dans le matériau et dans le milieu ambiant, ni par rayonnement de surface, provoque la fusion puis la vaporisation de la matière. La vaporisation entraîne l'éjection de cette matière de la surface et la formation d'un cratère, ce phénomène s'effectue de manière très rapide, c'est-à-dire pendant l'impulsion laser [100]. Les éclaircissements typiquement utilisés en analyse LIBS sont de l'ordre de quelques dizaines de GW.cm^{-2} .

Le phénomène de chauffage dépend des propriétés thermo-physiques et optiques du matériau, influençant par exemple la quantité d'énergie incidente absorbée ou la vitesse d'échauffement, et des caractéristiques du laser (longueur d'onde, énergie et durée d'impulsion, qualité de faisceau).

La vapeur formée va ensuite poursuivre son expansion au-dessus de la surface de l'échantillon et va interagir à son tour avec le faisceau laser.

II.2.b.ii. Formation du plasma

Une fois la vapeur créée, elle est ionisée par le faisceau laser. Il existe deux principaux moyens d'ioniser les éléments contenus dans cette vapeur et donc de générer des électrons libres :

- ✓ *L'ionisation multiphotonique* : il s'agit de l'absorption simultanée de plusieurs photons entraînant l'ionisation d'une espèce. Elle est plus efficace pour une impulsion UV dont les photons sont plus énergétiques que dans l'infrarouge (IR). Ce phénomène entraîne l'ionisation du premier atome dans le plasma, donc l'apparition du premier électron libre à partir duquel peut démarrer l'avalanche électronique.
- ✓ *L'ionisation par impact électronique* : les électrons absorbent les photons laser au cours de collisions inélastiques avec les espèces de la vapeur, c'est le phénomène de Bremsstrahlung Inverse (B.I.). Les électrons gagnent ainsi de l'énergie cinétique. Quand ils ont acquis suffisamment d'énergie, ceux-ci peuvent ensuite ioniser par collision les atomes neutres, créant ainsi de nouveaux électrons libres. C'est un processus en cascade appelé avalanche électronique.

Ces deux phénomènes combinés entraînent une ionisation rapide de la vapeur ce qui provoque le claquage (*breakdown*) et ainsi la formation du plasma (vapeur constituée d'électrons, d'atomes et d'ions à l'état excité) [101].

II.2.b.iii. Interaction laser-plasma

L'initiation du plasma commence donc dans la vapeur chaude au-dessus du matériau. Une fois que le plasma est formé, celui-ci s'étend rapidement perpendiculairement à la surface du matériau. L'absorption du faisceau laser dans le plasma débute via le Bremsstrahlung Inverse par collisions électron-atome neutre puis électron-ion. Ainsi, l'absorption des photons incidents chauffe le plasma, ce qui augmente d'autant plus l'absorption [101]. Le plasma peut alors devenir partiellement voire totalement opaque au faisceau laser : le matériau reçoit moins d'énergie laser et donc la vaporisation à sa surface ralentit.

II.2.b.iv. Emission du plasma

Le plasma est formé de molécules, d'atomes ainsi que d'ions provenant de l'échantillon. Sa température peut être comprise entre 6 000 et 30 000 kelvins et sa densité électronique est de l'ordre de 10^{16} - 10^{19} cm⁻³ dans les premiers instants [101], selon les conditions expérimentales.

Après la fin de l'impulsion laser, le plasma continue son expansion puis se refroidit progressivement. Lors de ce refroidissement, le plasma émet un rayonnement lumineux continu dû à l'effet Bremsstrahlung et aux recombinaisons radiatives. L'effet Bremsstrahlung correspond au rayonnement émis lors du ralentissement d'un électron passant au voisinage d'un atome ou d'un ion et perdant une partie de son énergie cinétique. Les recombinaisons radiatives concernent quant à elles la capture d'un électron par un ion. Ces deux rayonnements combinés apparaissent sur le spectre sous la forme d'une émission continue nommée continuum.

Superposé à ce continuum, un spectre de raies est émis par le plasma. Il correspond aux transitions électroniques caractéristiques des atomes neutres ou ionisés. C'est ce spectre de raies qui présente un intérêt pour l'analyse par LIBS.

La présence du continuum peut gêner le signal analytique (superposition du continuum et des rayonnements émis par les atomes). Comme l'intensité du continuum décroît plus rapidement que celle de l'émission des atomes neutres et des ions, il est possible de décaler le début de l'acquisition du signal (généralement, de quelques μ s) pour s'affranchir de ce rayonnement continu initial, une pratique très courante en LIBS.

II.2.c. Avantages et inconvénients de la LIBS

Cette technique regroupe de nombreux avantages potentiels par rapport aux autres techniques spectroscopiques vues au chapitre précédent avec notamment sa mise en œuvre simple et rapide. L'ensemble de ses avantages est listé ci-dessous [101] :

- ✓ *Analyse directe* (pas ou peu de préparation de l'échantillon);
- ✓ *Polyvalence* (échantillon solide, liquide ou gazeux);
- ✓ *Simplicité* (couplage d'un laser et d'un système de détection optique);
- ✓ *Analyse à distance* (jusqu'à plusieurs dizaines de mètres);

- ✓ *Analyse quasi non-destructive* (seuls quelques nanogrammes ou microgrammes de matière sont ablatés);
- ✓ *Résolution spatiale* (micrométrique, voire moins);
- ✓ *Analyse multi-élémentaire simultanée*;
- ✓ *Rapidité des mesures* (quelques secondes à quelques minutes);
- ✓ *Compacité* (systèmes portables pour l'analyse *in situ*).

Bien que sa limite de détection soit élevée comparée à celles des techniques de laboratoire (elle va de la ppm à quelques centaines de ppm en fonction des conditions expérimentales et de l'élément), elle reste tout de même dans l'ordre de grandeur des autres techniques d'analyse en ligne (spectrométrie UV-Visible, XRF).

La reproductibilité des mesures peut parfois faire défaut à la technique. En effet, le signal fluctue en fonction de divers paramètres tels que la variation de l'énergie du laser, l'homogénéité de l'échantillon ou les effets de matrice. Cependant ces fluctuations peuvent être compensées dans la majorité des cas.

II.2.d. Analyse quantitative par LIBS

La technique LIBS permet de réaliser des analyses qualitatives visant à identifier tel ou tel élément dans un échantillon ou bien à identifier un matériau. L'*analyse quantitative*, quant à elle, correspond à la détermination de la concentration des différentes espèces chimiques contenues dans un échantillon.

II.2.d.i. Intensité d'une raie d'émission

Dans un plasma supposé homogène, optiquement mince¹⁵ et à l'équilibre thermodynamique local (ETL), la distribution des populations d'atomes et d'ions sur les différents niveaux excités suit la loi de Boltzmann [101]. Lors de la transition d'un état électronique d'un niveau haut i vers un niveau bas j , l'intensité (en W) de la raie émise par un élément est donnée par l'équation Eq. 3 :

$$I_{ij} = F(\lambda) \times \frac{hc}{\lambda} \times N \times \frac{g_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} e^{\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right)} \quad \text{Eq. 3}$$

avec $F(\lambda)$ le facteur expérimental qui prend en compte l'efficacité des systèmes de collecte et de détection à la longueur d'onde λ (en nm) de la raie émise, h la constante de Planck (en $J.s$), c la vitesse de la lumière dans le vide (en $m.s^{-1}$), N le nombre d'atomes de l'élément en phase vapeur dans le plasma, g_i le poids statistique du niveau d'énergie de départ i de la raie d'émission, A_{ij} la probabilité de transition de la raie considérée (en s^{-1}), $Z(T_{exc})$ la

¹⁵ On dit d'un plasma qu'il est optiquement mince quand son absorption des photons émis par les atomes est négligeable.

fonction de partition, E_i l'énergie du niveau excité à partir duquel la transition a lieu (en J), k la constante de Boltzmann (en $J.K^{-1}$) et T_{exc} la température d'excitation du plasma (en K).

Par cette relation, l'intensité de la raie d'émission de l'élément considéré est proportionnelle au nombre d'atomes de ce même élément dans le plasma, donc à sa concentration.

II.2.d.ii. Courbe d'étalonnage et limite de détection

La mesure de l'intensité d'une raie d'émission d'un élément permet donc de déterminer sa concentration dans l'échantillon. Cette relation peut être exploitée à des fins analytiques selon plusieurs approches possibles.

L'approche la plus simple à mettre en œuvre est l'*étalonnage externe* [102]. Il est nécessaire pour cela d'utiliser des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) adéquats, c'est-à-dire ayant une matrice et une composition élémentaire similaires à celles de l'échantillon à analyser. Après avoir sélectionné la raie d'émission de l'analyte¹⁶, la courbe d'étalonnage $I = f(C_{\text{élément}})$, en général une droite, est tracée expérimentalement. Celle-ci représente l'intensité (I) du signal émis par l'élément en fonction de la concentration ($C_{\text{élément}}$) connue de cet élément dans les étalons certifiés. La concentration de l'analyte présent dans l'échantillon d'analyse est ensuite déterminée à partir de cette droite d'étalonnage. Les autres méthodes d'étalonnage classiques (*étalonnage interne*¹⁷, *ajouts dosés*¹⁸ [102]) peuvent aussi être utilisées pour l'analyse quantitative par la technique LIBS, auxquelles les méthodes suivantes peuvent être ajoutées : la méthode sans étalonnage nommée "*calibration free*"¹⁹ [103] ou la *chimiométrie*²⁰ [104].

Pour notre étude, nous avons fait le choix d'utiliser l'étalonnage externe pour sa simplicité de mise en œuvre ainsi que l'étalonnage interne en considérant la matrice comme étalon interne. Dans ce cas, cette méthode ne demande pas de mise en œuvre supplémentaire hormis un rapide traitement de données complémentaire (intégration de deux raies d'émission (élément et matrice) au lieu d'une seule raie (élément)) par rapport à l'étalonnage externe et aux autres méthodes d'étalonnage.

Les courbes d'étalonnage nous donnent également d'autres informations très intéressantes :

- la *sensibilité* de la technique qui correspond à la pente de la droite d'étalonnage ;
- la *limite de détection* (LdD). Cette dernière représente la plus faible quantité d'analyte que l'on peut distinguer du bruit du système analytique.

¹⁶ Substance mesurée dans une procédure d'analyse.

¹⁷ Présence d'un étalon interne dans tous les échantillons (par exemple un élément en concentration constante). Le dosage se fait de manière relative par rapport à cet étalon interne.

¹⁸ Ajout d'une quantité connue et fixe d'analyte dans tous les étalons et échantillons à analyser. La concentration en analyte de l'échantillon inconnu est obtenue par extrapolation de la droite d'étalonnage. Cette méthode ne fonctionne que pour les liquides.

¹⁹ Cette méthode basée sur la modélisation de l'émission du plasma permet de déterminer sans étalonnage les concentrations des éléments.

²⁰ C'est un ensemble de méthodes statistiques de traitement de données permettant d'extraire des spectres, l'information recherchée (notamment quantitative).

Le Tableau 5 recense quelques limites de détection obtenues lors d'analyses LIBS de matériaux métalliques.

Elément	Matrice	Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (ppm)	Référence
Cr	Acier	397,67	213	[105]
	Acier	267,72	6	[106]
	Aluminium	425,43	13,6	[107]
Fe	Cuivre	358,12	20	[108]
	Aluminium	404,53	9,7	[109]
Ni	Acier	346,17	72	[105]
	Acier	231,60	50	[106]
	Cuivre	341,5 / 349,4	10	[108]
Mn	Acier	403	13	[105]
	Aluminium	403	6,8	[109]
	Acier	403	4,99	[110]
	Aluminium	403	15,28	[110]
V	Cuivre	306,64	346	[111]
	Acier	437,92	200	[112]

Tableau 5 : Limites de détection de quelques éléments obtenues par LIBS dans des matrices métalliques.

Comme l'indique le Tableau 5, les limites de détection sont très variables suivant l'élément analysé ou la matrice, mais aussi suivant la longueur d'onde de la raie mesurée. D'autres paramètres, ne figurant pas explicitement dans le tableau ci-dessus, ont une influence sur ces données. Il s'agit des paramètres instrumentaux et des conditions de mesure (longueur d'onde et éclairage laser, distance de focalisation, type de spectromètre et de détecteur, paramètres temporels de mesure, traitement des données...). De plus, le signal LIBS peut être affecté par différents phénomènes. En effet, les fluctuations de l'énergie du laser ou l'homogénéité des échantillons solides peuvent faire varier significativement l'intensité de la raie d'émission. Pour s'affranchir de ce type d'effets, il est possible d'accumuler les tirs laser et les sites d'ablation, et par conséquent, d'accumuler les acquisitions.

Les autres phénomènes tels que les effets de matrice et l'auto-absorption sont un peu plus complexes.

II.2.d.iii. Effet de matrice

L'effet de matrice est lié à la sensibilité des éléments vis-à-vis de la matrice, pour une concentration donnée, c'est-à-dire que les éléments peuvent ne pas donner le même signal analytique suivant la composition et la nature de leur matrice.

Nous pouvons nous référer à l'équation de Boltzmann (Eq. 1) pour identifier les phénomènes à l'origine de l'effet de matrice. Cet effet indésirable peut être lié à des variations de la quantité de matière dans le plasma (N dans l'équation) ou être attribué à des variations des paramètres du plasma (température T_{exc}) [99]. Notons que le signal LIBS dépend linéairement de la masse ablatée et non linéairement de la température. On suppose donc que les processus de vaporisation et d'excitation se produisent à une échelle de temps beaucoup plus courte que le temps de mesure.

Les effets de matrice dépendent des propriétés thermo-physiques de l'échantillon, ils surviennent pendant l'ablation laser. Au cours de celle-ci, nous avons vu que le faisceau laser était d'abord absorbé par le matériau, celui-ci chauffe, fond avant de finalement se vaporiser. Les propriétés thermiques et optiques du matériau, comme la conductivité thermique ou bien le coefficient d'absorption, et l'état de surface influent sur l'absorption du rayonnement laser par le matériau et par conséquent, sur la masse ablatée par tir laser. Etant donné que chaque matériau a ses propres propriétés physiques, la quantité de matière ablatée lui est donc spécifique.

Les effets de matrice peuvent aussi être influencés par la variation d'un des paramètres du plasma tel que la température [113]. En effet, la mesure LIBS est couramment faite à un certain délai après le tir laser. Au moment de la mesure, la température du plasma dépend de la température initiale et de la dynamique de refroidissement du plasma. Ces deux facteurs sont indirectement liés à l'absorption du laser par le matériau, qui joue sur le couplage entre le laser et le plasma en formation : pour simplifier, ce qui ne sert pas à ablater sert à chauffer le plasma. De plus, le refroidissement est d'autant plus lent que le plasma est volumineux, c'est-à-dire que la quantité de matière ablatée est importante. Par conséquent, la variation de la température du plasma d'une matrice à une autre a un effet sur le signal émis par les différentes espèces.

Pour un élément donné, l'effet de matrice entraîne sur les droites d'étalonnage des pentes différentes selon les matrices. Cela a des répercussions sur les performances analytiques de la technique LIBS comme par exemple les limites de détection et de quantification.

A ces phénomènes peuvent être ajoutés ceux liés à la chimie du plasma. Ceux-ci interviennent lorsqu'un élément affecte par sa présence l'émission d'un autre élément [114]. L'intensité d'émission d'un élément ionisé peut diminuer en présence d'un élément facilement ionisable ou à cause de la spéciation [115].

Il existe tout de même des solutions pour corriger, au moins en partie, ces phénomènes indésirables. Différentes méthodes de normalisation peuvent par exemple être utilisées. Les normalisations en question peuvent se faire par rapport à l'intensité d'une raie d'émission de la matrice ou d'un étalon interne, par rapport à la température du plasma ou bien par rapport à la masse ablatée. Plus de détails sur ces méthodes seront donnés dans le dernier chapitre de ce manuscrit (paragraphe [V.6.a](#)).

II.2.d.iv. Auto-absorption

Le phénomène d'auto-absorption est obtenu lorsque les photons émis par un élément chimique sont absorbés par un autre élément présent dans le plasma. Nous observons alors un élargissement du profil de la raie d'émission qui a pour effet de limiter l'intensité de cette raie. Qui plus est, plus la densité d'atomes pour l'élément considéré est élevée dans le plasma et plus ce phénomène sera important. On notera que ce phénomène est surtout observé pour les raies d'émission provenant du niveau fondamental de l'atome, et pour celles dont la probabilité de transition est élevée. Finalement, pour éviter cet inconvénient, il est primordial de bien choisir les raies d'émission à utiliser pour l'étalonnage.

Dans le cas où le cœur du plasma est plus chaud que sa périphérie, la densité d'atomes excités est plus élevée en son sein tandis que la zone extérieure, plus froide, est davantage peuplée par des atomes dans leur état fondamental [101]. Dans ces conditions, une raie auto-absorbée peut être facilement identifiable sur un spectre d'émission grâce à un creusement au centre de celle-ci (Figure 13). On dit alors que la raie d'émission est auto-inversée.

Le phénomène d'auto-absorption a une autre conséquence analytique : sur un spectre, les raies des éléments traces vont être intenses tandis que celles des éléments concentrés vont être plus faibles engendrant des estimations de concentration faussées.

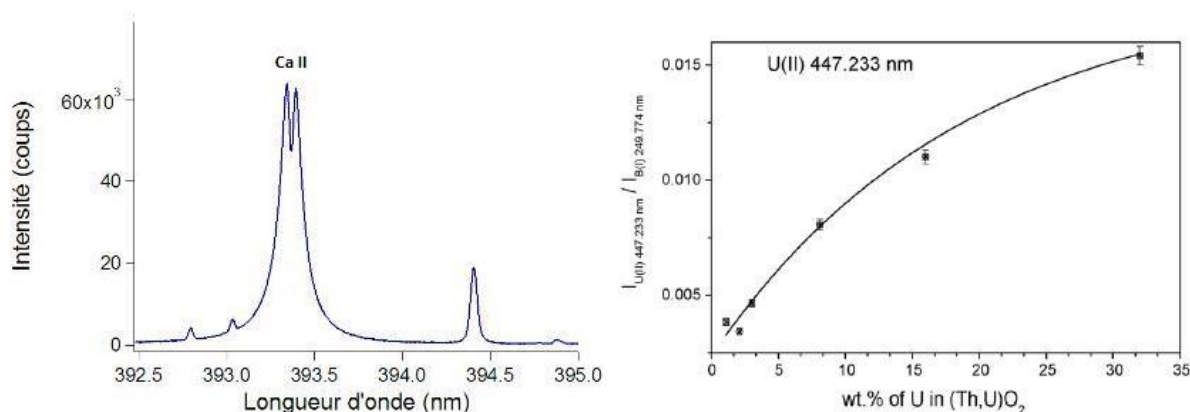


Figure 13 : A gauche : auto-inversion d'une raie du calcium dans un échantillon de sol (extrait de [116]), à droite : courbe d'étalonnage obtenue pour l'élément uranium dans une matrice (Th,U)O₂ et affectée par le phénomène d'auto-absorption (extrait de [117]).

II.3. Etat de l'art de l'analyse de matériaux nucléaires par LIBS

La spectroscopie de plasma créé par laser est une technique qui, en raison de ses nombreux avantages, en particulier la possibilité de mesure directe, rapide et à distance, trouve un intérêt évident dans le domaine du nucléaire civil et militaire.

En effet, la capacité qu'a la LIBS pour l'analyse en ligne et le contrôle de procédés peut être largement exploitée dans le cycle du combustible nucléaire (Figure 14). On peut rencontrer cette technique lors du processus d'extraction du minerai d'uranium [118, 98] et lors de son traitement (concentration, conversion et enrichissement) pour en faire une matière première exploitable par les usines de fabrication. Lors de la fabrication des combustibles UO₂ et MOX, le contrôle qualité sur ligne de production peut également être assuré par LIBS [119, 117]. Lors du retraitement du combustible usé, elle peut être intégrée au procédé de vitrification par exemple pour suivre le procédé en temps réel ou pour contrôler les déchets nucléaires [120, 121, 122, 123]. Enfin, la LIBS trouve également des applications dans le domaine de la surveillance des réacteurs [124, 125, 126].

Dans le secteur du nucléaire militaire, c'est surtout dans le cadre de la politique de non-prolifération des matières fissiles que la LIBS trouve un intérêt. Etant donné qu'il est possible de faire une analyse à distance avec cette technique et que la miniaturisation des différents éléments composant l'outil analytique permet d'avoir des systèmes portables, la LIBS est

tout à fait adaptée pour l'analyse de terrain. Par exemple, le minerai d'uranium peut être analysé à l'aide d'une LIBS portable afin d'identifier son origine géographique avant qu'il ne soit exploité par l'industrie [127]. La surveillance radiologique de l'environnement et la détection d'armes nucléaires (ou de leur utilisation) à distance peut aussi se faire grâce à la LIBS [97].

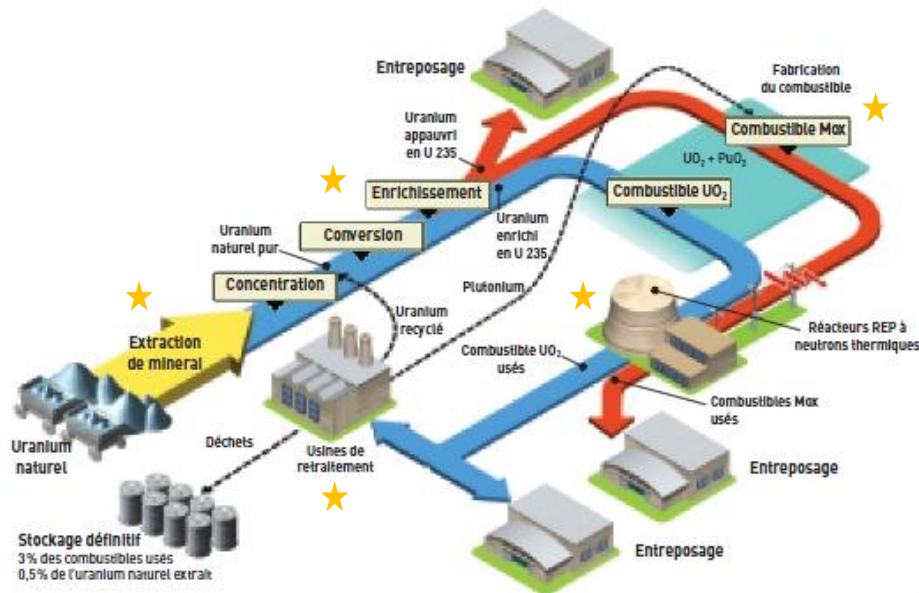


Figure 14 : Cycle simplifié du combustible nucléaire en France (extrait de [128]). Les étoiles correspondent aux secteurs où la LIBS a déjà été mise en œuvre.

II.3.a. Analyse du minerai d'uranium

L'analyse de minerais par les techniques classiques de laboratoire prend du temps. La possibilité qu'offre la LIBS pour l'analyse de terrain, couplée à sa rapidité d'exécution, fait qu'elle est très bien adaptée pour ce genre d'application.

Judge et al. [98] ont d'ailleurs utilisé cette technique pour l'analyse d'oxydes d'uranium et de thorium ainsi que pour du minerai d'uranium. Leur étude présente différents spectres de ces matériaux en fonction de leur conditionnement physique pour l'analyse, c'est-à-dire pour des échantillons se présentant soit sous forme de poudres libres, soit sous forme de pastilles compressées. Leurs résultats montrent que l'intensité du signal et le rapport signal sur bruit sont meilleurs dans le cas des pastilles. Leurs données montrent également qu'il est tout à fait possible de détecter les actinides dans des matrices complexes à condition d'avoir un spectromètre avec un pouvoir de résolution supérieur à 20 000 ($\lambda/\Delta\lambda$). Ces spectromètres performants sont cependant volumineux et lourds et ils ne peuvent donc pas être utilisés pour des systèmes LIBS portables. Néanmoins, il est toujours envisageable de les utiliser pour des systèmes d'analyse déportée grâce à l'emploi de fibres optiques.

Le minerai uranifère peut également être analysé en utilisant la méthode des ajouts dosés dans le but de déterminer la teneur en uranium. C'est cette voie qu'ont choisi Kim et al. [118]. Après normalisation par une raie du calcium, les auteurs ont mesuré une limite de détection de 158 ppm pour l'uranium. Ils ont ensuite validé leur méthode d'analyse en

comparant les résultats obtenus lors du dosage d'un échantillon de minerai de concentration inconnue avec une méthode de référence (ICP-AES).

II.3.b. Analyse du combustible nucléaire

Comme nous l'avons vu sur la Figure 14, le combustible nucléaire civil français peut avoir principalement deux compositions : UO_2 et MOX ($\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$). Dans un souci de qualité, les fabricants de combustibles contrôlent la composition chimique de leur production et veulent obtenir des mesures fiables le plus rapidement possible. La LIBS est tout à fait adaptée aux environnements hostiles et peut ainsi leur permettre d'obtenir ces données si celle-ci est intégrée aux lignes de fabrication.

C'est dans ce but que Fichet et al. [119] ont développé une instrumentation LIBS, partiellement intégrée en boîte à gants, pour le dosage d'impuretés dans des matrices de dioxyde d'uranium et de plutonium (sous forme de poudre). Une partie des résultats obtenus dans cette étude est présentée dans le Tableau 6. Hormis quelques difficultés pour identifier les raies d'émission exploitables pour les impuretés en raison des interférences avec les deux éléments U et Pu, les performances estimées par les auteurs sont comparables à celles atteintes sur des matrices moins complexes.

En Inde, compte tenu des ressources minières du pays, le combustible nucléaire est plutôt composé d'un mélange d'oxyde de thorium²¹ (ThO_2) et d'oxyde d'uranium et de plutonium. Bien que cette composition soit différente de celle que l'on trouve en France, le besoin reste le même. La détermination des impuretés dans un échantillon de ThO_2 a été réalisée par Sarkar et al. [129], et également celle de la teneur en uranium dans un mélange d'oxydes de thorium et d'uranium [117] en utilisant un système LIBS commercial. Certains résultats sont donnés dans le Tableau 6. Dans la première étude, les auteurs ont ainsi détecté 14 impuretés et obtiennent de bonnes performances pour 7 d'entre elles (LdD inférieure à 50 ppm), tandis que dans la seconde, une reproductibilité de $\pm 2\%$ est annoncée pour la quantification de l'uranium.

Elément	Matrice	Longueur d'onde	Limite de détection	Référence
Cr	UO_2	520,84 nm	70 ppm	[119]
	PuO_2		35 ppm	[119]
Fe	UO_2	248,33 nm	400 ppm	[119]
	ThO_2	277,21 nm	32 ppm	[129]
Ni	ThO_2	301,91 nm	24 ppm	[129]
Mn	UO_2	279,48 nm	60 ppm	[119]
	PuO_2		110 ppm	[119]
V	PuO_2	437,92 nm	35 ppm	[119]

Tableau 6 : Limites de détection de quelques éléments dans des matrices nucléaires déterminées par LIBS.

II.3.c. Analyse des déchets nucléaires

C'est sans aucun doute dans le secteur du traitement des déchets nucléaires qu'il y a le plus d'études traitant de la LIBS pour l'analyse de matériaux nucléaires. Les déchets nucléaires proviennent essentiellement de deux sources. La première est le combustible

²¹ Notons que le thorium fait également partie de la famille des actinides et que son spectre d'émission atomique est très complexe au même titre que ceux de l'uranium ou du plutonium.

nucléaire usé. Certains pays ne le retraitent pas et le considèrent donc directement comme un déchet et le stockent, d'autres, par contre, recyclent le combustible usagé pour réutiliser l'uranium et le plutonium tout en générant des déchets dits "ultimes" ou "non récupérables". Ces déchets sont composés des gaines de combustible d'une part, et d'autre part, des produits de fission. Ces derniers sont conditionnés par un procédé de vitrification en vue de leur stockage. La seconde source concerne toutes les autres étapes du cycle du combustible (extraction minière, enrichissement, fabrication et utilisation) mais aussi le démantèlement des installations nucléaires [128] (produits chimiques, ciment...). Seules quelques études seront présentées de manière plus détaillée dans cette section.

Plusieurs études ont été menées sur le thème des déchets vitrifiés contenant différents actinides. Par exemple, des travaux sur la faisabilité d'une analyse *in situ* du plutonium avant sa fusion dans une matrice verre à l'aide d'un système LIBS ont été proposés par Zheng et al. [120]. Pour cela, les auteurs ont mélangé du dioxyde de cérium (CeO_2 ; le cérium est considéré comme le simulant chimique du plutonium) dans une poudre avec les constituants du verre et ont quantifié tous les éléments présents. Les résultats obtenus (RSD de 6 % pour le Ce par exemple) montrent la capacité de la LIBS pour l'analyse directe de la composition du mélange plutonium/verre. D'autres auteurs [130] ont étudié les effets de matrice engendrés par différentes compositions de verres borosilicatés sur le simulant du plutonium CeO_2 , à l'aide notamment, de l'analyse multivariée de données. Jung et al. [122] ont quantifié l'uranium et l'euprium (produit de fission) dans une matrice verre et ont obtenu des limites de détection de 150 et 4,2 ppm respectivement pour ces deux éléments.

II.3.d. Surveillance environnementale

Voici un domaine où la LIBS est bien présente puisqu'il existe des systèmes commerciaux portables ou à distance et un nombre important de publications dont le thème principal est la détection et l'analyse de sols pollués. Cependant, la détection d'éléments nucléaires dans l'environnement par LIBS est moins courante et il semblerait que la première étude sur ce sujet date seulement de 2009.

Une équipe de recherche américaine [97] a développé deux instruments LIBS pour l'analyse à distance (~1 m et 15-40 m) de sols ou de matériels contaminés par l'uranium et les ont testés. Leurs résultats montrent des limites de détection de l'uranium comprises entre 13 et 150 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en fonction des différentes surfaces testées (aluminium, aluminium peint, plastique, céramique) pour l'instrument de courte portée. En ce qui concerne les performances du deuxième système pour l'analyse des sols, les limites de détection observées sont plus variables, allant de 0,26 à 9,1 % massiques. Les auteurs concluent leur étude en indiquant que les performances obtenues pour la détection de l'uranium sur des surfaces étaient suffisantes par rapport aux recommandations établies par leur gouvernement. Ils indiquent également que l'instrument LIBS pour l'analyse à moyenne et longue distance doit être évalué davantage.

II.3.e. Analyse isotopique

Les isotopes d'un même élément émettent de la lumière à des longueurs d'onde légèrement différentes. L'écart spectral entre les deux est appelé *décalage isotopique*. Ce

décalage isotopique des raies atomiques peut être exploité pour l'analyse isotopique à travers les techniques de spectroscopie optique, comme la LIBS. La littérature recense quelques études sur ce sujet. L'écart isotopique le plus couramment étudié pour l'uranium se situe aux longueurs d'onde 424,412 nm (^{235}U) et 424,437 nm (^{238}U) soit 25 pm. Il est égal à 13 pm entre 594,522 nm et 594,535 nm pour les isotopes 239 et 240 du plutonium. Son observation et son exploitation impliquent donc que les raies ne soient pas trop élargies par effet Stark dans le plasma. Celui-ci ne doit donc pas être trop dense ; pour cela on peut travailler à basse pression voire sous vide. Il faut par ailleurs utiliser un spectromètre optique avec un très bon pouvoir de résolution [131].

L'une des premières études sur cette application a été réalisée au CEA Saclay et portait sur la détermination de ^{235}U dans des échantillons d'uranium métalliques enrichis par le procédé AVLIS (*Atomic Vapor Laser Isotope Separation*) [132]. Le montage LIBS comprenait un spectromètre avec une résolution de 0,65 pm et une chambre sous vide, les mesures ont été opérées à pression réduite (2,67 Pa). Les auteurs ont obtenu une concentration en ^{235}U de 3,52 %, un RSD sur le rapport isotopique $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ compris entre 0,5 et 3 %, et enfin, un biais par rapport à la valeur de référence de l'ordre de 0,5 %.

Cremers et al. se sont intéressés à l'analyse isotopique avec un système LIBS portable [131]. Les performances de l'instrument ont été évaluées pour deux spectromètres haute résolution ($\lambda/\Delta\lambda \sim 75\,000$ et $\sim 44\,000$), sur des échantillons de verre contenant de l'uranium (U_3O_8) ayant différents taux d'enrichissement en ^{235}U . Après avoir optimisé les paramètres de détection, les auteurs ont obtenu par exemple une répétabilité de 9 % sur le taux d'enrichissement des échantillons avec le spectromètre le plus résolu. Chan et al. [133] ont, quant à eux, développé une simulation numérique basée sur le décalage isotopique de 43 raies d'émission de l'uranium (^{235}U et ^{238}U). Ils ont utilisé pour cela des échantillons d' U_3O_8 appauvri et enrichi (poudre compactée). Après avoir sélectionné les raies d'intérêt et caractérisé les bruits de leur montage LIBS, un algorithme a été utilisé pour simuler des spectres LIBS d'uranium. Leurs résultats montrent un meilleur écart-type absolu sur l'abondance de ^{235}U quand plusieurs raies d'émission sont prises en compte pour l'analyse. Celui-ci est égal à 0,11 % tandis qu'il est de 0,19 % dans le cas d'une détermination à partir d'une seule raie d'émission (424,437 nm). Ces valeurs sont améliorées lorsque le nombre de tirs augmente, par exemple, 0,11 % pour 10 tirs et 0,011 % pour 1000 tirs.

Doucet et al. ont aussi développé un système LIBS portable mais dont le spectromètre a un pouvoir de résolution de 20 800 [134]. Le but de ce développement était d'identifier sur le terrain des échantillons d'uranium avec un taux d'enrichissement supérieur à 4,5 %. Ainsi, ils ont analysé plusieurs solutions d'uranium enrichi déposées sur un support en céramique et ont appliqué des méthodes chimiométriques pour le traitement des spectres afin de compenser les performances inhérentes à l'équipement choisi pour ce système portable. Les résultats montrent un RSD compris entre 3 et 8 % sur la détermination de ^{235}U , ce qui est satisfaisant pour leur application selon les auteurs.

A ma connaissance, une seule étude, datant de 2002, a été publiée sur l'analyse isotopique du plutonium par LIBS [135]. Les auteurs de cette étude ont déterminé le rapport isotopique $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ en utilisant une LIBS équipée d'un spectromètre haute résolution. Les échantillons testés étaient un échantillon de plutonium métallique avec un rapport isotopique $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ égal à 93/6 et un autre de PuO_2 (pastille pressée) avec un rapport de 49/51 ; ces

rapports ayant été déterminés par TIMS. Les résultats obtenus par LIBS correspondent aux données TIMS²² à $\pm 0,5$ % approximativement.

Il est à noter que, parmi toutes les applications nucléaires de la LIBS citées dans cette section, seules deux études ont employé des matériaux nucléaires métalliques et il s'agissait de faire une analyse isotopique. Aucune étude n'a été trouvée à ce jour sur l'analyse quantitative d'impuretés dans les matrices nucléaires métalliques par LIBS.

Pour terminer, signalons enfin la technique baptisée *Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry (LAMIS)* issue des travaux de l'équipe de R. Russo depuis 2011, qui permet de faire une analyse isotopique rapide dans l'air et à pression ambiante [136]. Cette technique innovante repose sur la mesure du décalage isotopique de bandes moléculaires, beaucoup plus important que celui mesuré sur les raies atomiques. Les molécules visées peuvent être des radicaux formés par recombinaison avec l'oxygène ou l'azote de l'air, par exemple $^{10}\text{BO}/^{11}\text{BO}$ ou $^{13}\text{CN}/^{12}\text{CN}$. La technique LAMIS est performante principalement pour les éléments légers tels que H, B, C ou O [137].

II.4. La LIBS dans le domaine Vacuum UltraViolet

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, le domaine Vacuum UltraViolet (VUV) est un domaine spectral où les longueurs d'onde sont comprises entre 90 nm et 200 nm. Travailler avec ce type de longueurs d'onde implique de se placer sous une atmosphère de gaz neutre pur ou sous vide afin d'éviter que l'oxygène, l'hydrogène ou les hydrocarbures n'absorbent ces rayonnements.

De précédents travaux de recherche ont permis, à travers deux thèses [2, 20], de développer une technique de GD-AES dans le domaine VUV. Ces travaux ont montré que ce domaine spectral avait un fort intérêt sur le plan analytique car il permettait de s'affranchir des interférences spectrales limitant les performances dans l'UV-Visible pour des matrices riches en raies d'émission (paragraphe I.4.d). Compte tenu de l'intérêt potentiel de la LIBS en tant que technique d'analyse en ligne de tels matériaux, il semble donc pertinent d'explorer également cette voie pour la LIBS.

II.4.a. Motivations et description

Le couplage de ce domaine de longueurs d'onde particulier et de la LIBS est induit par deux motivations principales. La première est liée à la détection et par conséquent à la quantification d'éléments (phosphore, soufre, carbone...) dont les raies d'émission, en raison de leurs propriétés spectroscopiques (énergie des niveaux, probabilités de transition), sont plus intenses en deçà de 200 nm [138]. La seconde est liée à la réduction des interférences spectrales dans le VUV comparé au domaine UV-Visible dans lequel la densité des raies d'émission est supérieure [138].

Nous avons vu au paragraphe II.2.a qu'un montage LIBS était composé d'un laser, d'optiques de focalisation et de collecte et d'un système de détection. Un montage LIBS-VUV nécessite l'ajout d'une enceinte à vide où l'échantillon est placé lors de son analyse. A

²² TIMS : Thermal Ionisation Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse à thermo-ionisation) (paragraphe I.6.c).

noter comme contrainte supplémentaire que son système de détection doit être spécifiquement adapté au VUV.

Pour ce qui est de l'enceinte d'analyse, il est possible de faire appel à des fabricants spécialisés pour l'achat ou pour la conception sur mesure de celle-ci. Plusieurs modèles de chambre sous vide sont décrits dans la littérature [139, 140, 141].

Concernant la détection dans le VUV, les optiques de collecte et le spectromètre doivent être sous vide ou sous gaz inerte pour obtenir des signaux exploitables (suppression de l'absorption par l'oxygène de l'air). De plus, les composants optiques (miroirs et réseau) du spectromètre et le détecteur doivent être efficaces dans le VUV. Les spectromètres les plus couramment employés sont des monochromateurs [142, 143], bien qu'il existe quelques spectromètres échelle appropriés pour ces longueurs d'onde [144]. Ceux-ci sont en général couplés avec des caméras CCD²³ mais peuvent aussi associés des caméras ICCD²⁴. Les éléments optiques pour le VUV sont majoritairement composés de fluorure de magnésium (MgF₂) avec ou sans revêtement réfléchissant en aluminium.

La conception d'un montage LIBS dans le domaine VUV doit donc tenir compte des paramètres cités précédemment. Il est à noter que le fluorure de magnésium a une efficacité de transmission qui diminue en fonction de la longueur d'onde. Elle est par exemple de 90 % à 200 nm et de 40 % à 120 nm. Par conséquent, le nombre d'optiques sur le trajet de collecte doit être minimisé pour avoir un signal le plus intense possible. De plus, un plasma créé dans le vide est beaucoup plus volumineux qu'à pression atmosphérique (paragraphe II.4.b) et la collecte de son émission en est donc plus difficile pour de pures raisons d'optique géométrique. Le système de collecte doit donc être dimensionné en conséquence.

II.4.b. Effets de la pression sur le plasma

Les caractéristiques d'un plasma créé par laser dépendent fortement de l'environnement ambiant notamment de la pression. Celle-ci provoque un effet visible à l'œil nu avec le changement de la taille du plasma comme le montrent les photos de la Figure 15. La pression atmosphérique a donc pour conséquence de confiner le plasma à la surface de l'échantillon tandis que sous vide, ce plasma est libre de s'étendre et a donc un volume plus important que dans l'air à une pression de 1 bar.

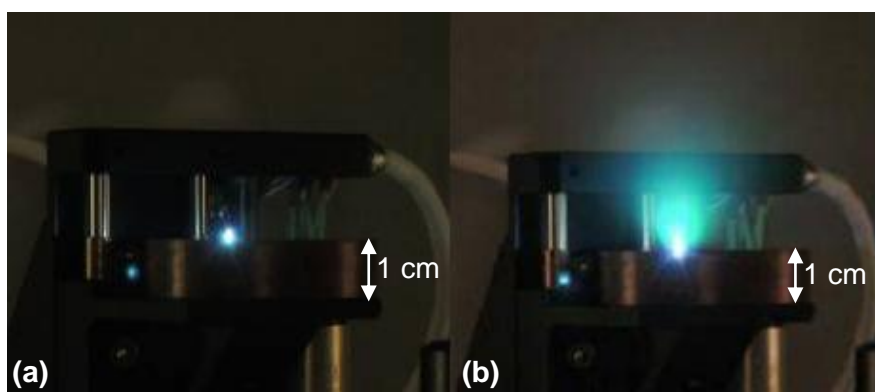


Figure 15 : Plasmas dans l'air à pression atmosphérique (a) et sous vide à 10^{-4} mbar (b) obtenus sur un échantillon de cuivre pur dans les mêmes conditions d'éclairage.

²³ CCD : Charge Coupled Device.

²⁴ ICCD : Intensified Charge Coupled Device.

La pression a ainsi une influence importante sur la température et la densité du plasma mais aussi sur la masse ablatée.

Dans le vide, l'expansion du plasma est plus rapide (pas de confinement) et par conséquent, sa densité est plus faible qu'à pression atmosphérique [145]. Dès lors, sur un spectre, les raies d'émission deviennent plus fines car l'effet Stark est moins prononcé, mais elles sont cependant moins intenses du fait d'une température de plasma plus faible (Figure 16). De plus, dans ces conditions de pression réduite, le phénomène d'auto-absorption est fortement limité, voire inexistant, puisque les photons émis depuis le cœur du plasma ont une probabilité plus faible d'être absorbés par les atomes de la périphérie qui sont présents en faible densité. La pression a également un effet sur la masse ablatée, celle-ci est plus élevée dans le vide qu'à la pression atmosphérique [146]. Nous reviendrons sur ce point plus en détails au cours du Chapitre IV.

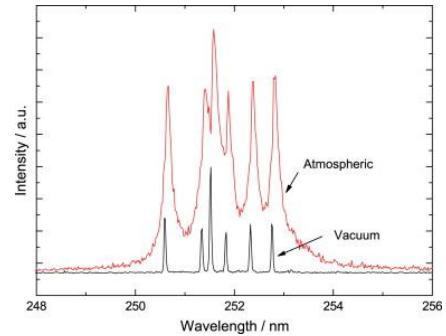


Figure 16 : Comparaison de spectres LIBS du silicium dans l'air et dans le vide ($\sim 10^{-5}$ mbar) [226].

Plusieurs conséquences analytiques sont dues à l'effet de la pression sur le plasma. Certaines sont avantageuses et d'autres beaucoup moins. La finesse des raies est l'un des avantages, la séparation des raies d'émission est plus marquée (moins de recouvrement de raies) et leur intégration à l'aide de profils (Gaussien, Lorentzien ou de Voigt) est plus aisée. Etant donné que le plasma a une température et une densité électronique plus faibles dans le vide, l'émission du continuum est donc beaucoup moins importante. Par conséquent, le spectre présente un fond plus faible voire nul. En pratique, ceci signifie que l'on peut envisager une détection non résolue temporellement par une simple caméra CCD plutôt qu'une caméra CCD intensifiée, davantage bruitée et souvent moins efficace dans le VUV.

Nous avons vu précédemment que le signal analytique est plus faible dans le vide et qu'il peut encore diminuer d'intensité à cause de la présence de composants optiques sur le trajet de collecte. Qui plus est, il dure moins longtemps car le plasma sous vide, moins confiné, se refroidit plus rapidement. Il est donc nécessaire pour disposer d'une mesure utilisable d'accumuler davantage de signal. Cela peut se faire en augmentant le nombre de plasmas collectés sur un site d'ablation et/ou sur plusieurs sites d'ablation sur l'échantillon.

II.4.c. Etat de l'art de la LIBS-VUV

L'utilisation de la LIBS dans le domaine Vacuum UltraViolet n'est pas courante, nous la retrouvons seulement dans quelques domaines d'application : les industries métallurgique et des plastiques, ou le spatial. Rien dans la littérature n'indique l'utilisation de cette technique dans d'autres domaines, notamment l'industrie nucléaire.

II.4.c.i. Industrie de l'acier

L'industrie de l'acier est sans doute le domaine où l'on trouve le plus d'études traitant de la LIBS dans le VUV. Ce secteur industriel a une problématique forte qui concerne le contrôle de procédés et l'assurance de la qualité de la production des aciers. Par certains aspects, les conditions de production des aciéries ressemblent à celles que l'on peut rencontrer dans l'industrie nucléaire, comme par exemple, un environnement de température élevée. De plus, les spectres d'émission des aciers, et plus particulièrement celui du fer, sont très denses en raies, ce qui rend difficile la détection et le dosage des éléments présents en faibles quantités dans ces matrices. Tous les travaux rencontrés dans le domaine de l'analyse des aciers par LIBS-VUV portent sur un unique thème : la détection et la quantification des éléments légers dans ces matrices complexes. Seules quelques études seront détaillées dans ce paragraphe.

Sturm et al. [147] se sont intéressés à la LIBS-VUV pour la détermination du carbone, du soufre et du phosphore principalement dans des aciers faiblement alliés avec comme objectif l'obtention de limites de détection inférieures à 10 ppm. Les résultats présentés atteignent cet objectif puisqu'ils obtiennent 7, 9 et 8 ppm pour le C, P et S respectivement. Ces travaux ont conduit à la mise au point d'un système LIBS-VUV pour l'analyse d'acier fondu sur une ligne de production [148]. Dans ce cas, l'échantillon n'est pas placé dans une enceinte d'analyse. A la place de l'enceinte, une sonde dans laquelle se trouve une partie du trajet optique et qui est placée sous vide à une pression inférieure à 0,1 mbar est utilisée. La sonde est équipée d'une enveloppe protectrice contenant une circulation d'eau pour son refroidissement (préservation des optiques) et une circulation de gaz (Argon). La sonde et son support sont directement insérés dans le bain de métal fondu pour en faire l'analyse. Le plasma est donc créé dans une atmosphère d'argon à pression ambiante puis les rayonnements VUV se propagent dans ce gaz et ensuite dans le vide jusqu'au détecteur. Les performances de cette sonde sont similaires à celles obtenues lors de l'étude précédente pour le carbone et sont légèrement plus élevées pour le phosphore et le soufre (limites de détection de 21 et 11 ppm respectivement).

Une autre étude a été menée par Khater et al. [149] sur l'optimisation des paramètres pour l'amélioration de la limite de détection du carbone dans des aciers au carbone et faiblement alliés. Après avoir optimisé les conditions de focalisation du faisceau laser et sa longueur d'onde, l'énergie par impulsion, les conditions atmosphériques (pression et gaz), la position dans le plasma pour la collecte du signal et enfin, la largeur de la fente d'entrée du spectromètre, la limite de détection du carbone donnée par les auteurs est de 1,2 ppm (à 97,7 nm). Cette valeur a ensuite été comparée à des travaux antérieurs et correspond à la meilleure limite de détection obtenue pour cet élément.

Une instrumentation micro-LIBS-VUV a également été développée pour l'analyse des éléments légers dans les aciers. En effet, Radivojevic et al. [144] ont couplé une micro-LIBS au domaine Vacuum UltraViolet avec une particularité qui est l'utilisation d'un spectromètre échelle. Après avoir évalué le pouvoir de résolution du spectromètre à $\sim 15\,000 (\lambda/\Delta\lambda)$, les auteurs ont déterminé la sensibilité de la technique avec les éléments soufre, phosphore et carbone. Pour ces trois éléments, les limites de détection sont égales à 73, 36 et 7 ppm respectivement. Ils ont ensuite démontré la capacité de leur technique pour la cartographie

de surface en la comparant à deux autres techniques (SEM²⁵ et EDX²⁶) et ils estiment avoir obtenu un bon accord.

II.4.c.ii. Industrie des plastiques

Comme l'industrie métallurgique, l'industrie des plastiques utilise largement la LIBS pour la détection et la détermination d'éléments traces dans différents polymères, notamment pour leur recyclage. L'analyse de polymères par LIBS dans le domaine UV-Visible n'est pas aisée puisque les spectres acquis dans ces conditions contiennent peu de raies d'émission exploitables de la matrice et des éléments d'intérêt, et qu'ils sont également dominés par la présence de bandes moléculaires.

C'est pour ces raisons que Jasik et al. [139] ont analysé des traces de soufre et de zinc dans le polyéthylène (PE) au moyen d'un système LIBS dans le VUV. Ils ont donc utilisé un laser excimère F₂ émettant à 157 nm dont le faisceau est focalisé avec une lentille de 300 mm dans une chambre d'analyse sous argon à une pression de 2 mbar (après une purge à moins de 10⁻⁵ mbar). L'enregistrement des spectres est effectué par un monochromateur VUV équipé d'un scintillateur (conversion de la lumière VUV en lumière Visible) et d'un photomultiplicateur. Après avoir tracé les droites d'étalonnage pour les deux éléments S et Zn et déterminé leur limite de détection (Tableau 7), les auteurs ont mesuré les paramètres du plasma (température et densité électronique) à l'aide des raies d'émission du carbone (constituant majoritaire de la matrice PE). Les auteurs ont obtenu un bon accord entre les valeurs mesurées et celles calculées.

Radivojevic et al. [150] ont pour leur part quantifié le brome, un retardateur de flamme, contenu dans les thermoplastiques issus de l'industrie électronique. Ils ont testé et comparé les trois domaines spectraux suivants pour la détection : VUV, UV-Visible et proche Infrarouge. Leur montage LIBS-VUV reste similaire à celui décrit plus haut à quelques différences près comme le type de laser (Nd:YAG à 1064 nm), la lentille de focalisation (f = 200 mm) ou la focale du spectromètre. Leurs résultats montrent que leur expérience LIBS-VUV a de meilleures performances que leurs deux autres montages (UV-Vis et IR) pour la détection du brome.

Elément	Matrice	Longueur d'onde	Limite de détection	RSD	Référence
Soufre	Polyéthylène	180,7 nm	50 ppm	15 %	[139]
Zinc	Polyéthylène	213,9 nm	215 ppm	30 %	[139]
Brome	ABS ²⁷	130,99 nm	500 ppm	7-11 %	[150]

Tableau 7 : Tableau recensant les performances obtenues pour trois éléments dans des matrices plastiques et issues des études présentées dans le paragraphe II.4.c.ii.

II.4.c.iii. Exploration spatiale

La technique LIBS est également bien représentée dans le domaine spatial grâce à l'instrument ChemCam présent sur le rover Curiosity [151, 95]. Cet instrument analyse la composition élémentaire des roches et des sols autour du rover jusqu'à environ 9 mètres.

²⁵ SEM : Scanning Electron Microscopy (Microscopie Electronique à Balayage (MEB)).

²⁶ EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy (XRF avec détecteur dispersif en énergie).

²⁷ ABS : Acrylonitrile Butadiène Styrene.

Mais avant de l'envoyer sur Mars, un certain nombre d'études ont eu lieu pour déterminer la faisabilité du projet et configurer l'instrument.

L'atmosphère martienne est composée majoritairement de CO₂ à une pression de 9 mbar. En 2005, Radziemski et al. [140] ont simulé ces conditions et étudié les spectres VUV des éléments suivants : As, Br, C, Cl, P et S, dans des échantillons de silicates synthétiques. Leurs résultats montrent qu'une atmosphère de CO₂ n'aurait pas de conséquence sur la détection du carbone dans les roches à condition qu'un étalonnage soit réalisé au préalable. Certaines limites de détection acquises lors de ces travaux sont plus élevées que celles obtenues avec des systèmes LIBS dans l'UV-Visible et avec une atmosphère similaire. Les auteurs concluent leur étude sur l'identification de raies d'émission qui ne montrent pas d'interférences avec les éléments majeurs. Enfin, l'utilisation du VUV sur Mars serait tout à fait appropriée pour l'analyse pratiquement en contact (~ cm) mais pas pour l'analyse à distance (~ m) à cause de l'absorption par le CO₂ atmosphérique.

Toutes les autres études relatives à ce sujet ont été menées dans le domaine UV-Visible. Au final, en 2011, le rover Curiosity a été envoyé vers Mars équipé de trois spectromètres pour l'instrument ChemCam, couvrant ainsi une zone de longueurs d'onde allant de 240 à 850 nm [151].

II.4.c.iv. Synthèse des différents systèmes LIBS-VUV

Le tableau ci-dessous est une synthèse des différentes instrumentations LIBS-VUV évoquées au cours de la dernière partie de ce chapitre (Tableau 8).

Application	Laser	Enceinte d'analyse	Spectromètre VUV	Détecteur
Acier [147]	Nd:YAG à 1064 nm 16 ns; 300 mJ; 10 Hz f = 80 mm	Argon 1 bar	Polychromateur < 10 ⁻³ mbar	Tube photomultiplicateur
Acier [149]	Nd:YAG à 1064 nm 6-8 ns ; 820 mJ f = 150 mm	Vide 10 ⁻⁵ mbar	Polychromateur 10 ⁻⁶ mbar	Caméra CCD Sensible au VUV
Acier [144]	Nd:YAG à 266 nm 6 ns; 10 Hz f = 250 mm	Argon 1 bar	Echelle 10 ⁻⁶ mbar	Caméra ICCD Sensible au VUV
Acier [148]	Nd:YAG à 1064 nm 16 ns; 125 mJ; 10 Hz f = 216 mm	Argon 1 bar	Polychromateur < 10 ⁻³ mbar	Tube photomultiplicateur
Géologie martienne [140]	Nd:YAG à 1064 nm 7 ns; 40 mJ; 5-10 Hz f = 200 mm	CO ₂ 9 mbar	Polychromateur CO ₂ à 9 mbar	Caméra ICCD Sensible au VUV
Polymère [139]	Excimer F ₂ à 157nm 20 ns; 45 mJ; 10 Hz f = 300 mm	Argon 2 mbar	Polychromateur 10 ⁻⁴ mbar	Scintillateur + photomultiplicateur
Polymère [150]	Nd:YAG à 1064nm 7 ns; 430 mJ; 10 Hz f = 200 mm	Argon 1 bar	Polychromateur	Photomultiplicateur

Tableau 8 : Paramètres instrumentaux issus de la littérature.

Le nombre réduit d'applications est donc lié au nombre d'éléments, moins d'une dizaine, et de matrices, qui trouvent un intérêt analytique avec cette technique. Pour ce qui est des autres espèces chimiques, la LIBS-VUV n'apporte pas forcément un plus par rapport à l'UV-Visible. Au contraire : le temps de mesure est un peu plus long compte tenu de la mise sous basse pression, et le dispositif expérimental est beaucoup plus contraignant dans le VUV.

Si nous comparons les différents équipements, nous remarquons que le laser Nd:YAG à 1064 nm est largement représenté. Cette longueur d'onde est une bonne source d'excitation des espèces présentes dans le plasma puisque l'absorption des photons laser par Bremsstrahlung Inverse dépend de λ^2 pour les atomes neutres et de λ^3 pour les ions [152]. Cependant, son absorption par la matière est généralement moins efficace comparée à une source laser UV. Les énergies par impulsion et les focalisations employées sont assez variables. A l'exception d'un cas, tous les spectromètres sont des polychromateurs placés sous vide sauf un qui est sous CO₂ (simulation de l'atmosphère martienne). Ce type de spectromètre semble être le plus adapté pour le VUV, sans doute du fait de sa luminosité plus grande comparée à celle d'un spectromètre Echelle. En ce qui concerne les détecteurs, l'emploi de photomultiplicateurs est prédominant. Ceci est dû à la configuration du spectromètre qui s'avère être un Paschen-Runge dans ces cas précis. Ce type de spectromètre a sans doute été choisi en raison de son nombre limité d'optiques puisqu'il n'est composé que d'un seul réseau. Les caméras CCD et ICCD sont également représentées, elles sont toutes sensibles au VUV (efficacité typique comprise entre 10 et 20% en fonction de la longueur d'onde). Les dispositifs de collecte ne sont pas cités dans ce tableau. Néanmoins, nous pouvons souligner que de bonnes performances ont été obtenues lorsqu'il n'y a pas de système optique de collecte et que le plasma est centré près de la fente d'entrée du spectromètre.

Enfin, hormis la simulation de l'atmosphère martienne, l'environnement ambiant de l'échantillon est de deux sortes : argon ou vide. Il est à noter que l'utilisation de l'argon ne nécessite pas une pression basse pour une bonne efficacité dans le VUV. Par contre, ce n'est pas le cas pour le vide où la pression doit être inférieure à au moins 0,1 mbar pour s'affranchir de l'absorption des rayonnements VUV par l'air.

II.5. Conclusion

Dans un premier temps, le principe de la spectroscopie de plasma créé par laser et ses mécanismes ont été donnés. Ensuite, nous avons vu que cette technique permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives, ainsi que des limites de détection intéressantes. Toutefois, comme les autres techniques de spectroscopie d'émission, la LIBS est aussi soumise à des phénomènes indésirables que sont les effets de matrice et l'auto-absorption. Cependant, ces effets peuvent être partiellement évités ou corrigés par des normalisations, des choix expérimentaux et des traitements de données appropriés.

Dans un second temps, plusieurs applications de la LIBS dans le domaine du nucléaire ont été exposées. Cette présentation a révélé que la technique est tout à fait adaptée à ce milieu industriel contraignant de par ses avantages. En effet, sa capacité pour l'analyse à distance et en temps réel fait qu'elle peut être intégrée à une ligne de production et ce, quelle que soit la nature des échantillons à analyser (solide, liquide, gaz). Les échantillons n'ont d'ailleurs presque pas, voire pas du tout, besoin de traitement avant analyse. Ceci induit ainsi une exposition limitée du personnel aux radiations et un volume de déchets très

faible, voire inexistant. La technique est également très rapide puisqu'un spectre peut être obtenu en quelques secondes (en pratique, plusieurs spectres par échantillon sont utiles pour l'analyse quantitative). Nous avons vu dans le Chapitre I que très peu de techniques analytiques permettaient d'obtenir simultanément tous ces avantages. En ce qui concerne les limites de détection de la LIBS par rapport aux méthodes analytiques citées au chapitre précédent, cette technique spectroscopique est tout à fait compétitive par rapport aux autres utilisables pour des analyses en ligne.

Dans un dernier temps, nous avons passé en revue les applications de la LIBS dans un domaine de longueurs d'onde particulier, le VUV (Vacuum UltraViolet). Nous avons mis en évidence que ce couplage répondait à deux besoins spécifiques : d'une part, l'utilisation des raies d'émission les plus intenses des éléments légers (soufre, phosphore, carbone...) dont les longueurs d'onde sont comprises entre 90 nm et 200 nm et d'autre part, la faible présence d'interférences spectrales par rapport à l'UV-Visible. Cela implique néanmoins un dispositif instrumental un peu plus complexe et spécifique.

En définitive, la LIBS dans le VUV semble très favorable pour l'analyse de matrices complexes telles que les aciers. A ma connaissance, aucune utilisation de la LIBS-VUV n'a été faite sur des matrices nucléaires. Cependant, des matériaux nucléaires ont déjà été étudiés par GD-AES-VUV avec des résultats très intéressants et prometteurs. La présente étude vise à élargir davantage ces connaissances en développant une LIBS-VUV pour l'analyse quantitative de matériaux nucléaires métalliques tout en tenant compte des besoins et contraintes spécifiques d'une ligne de fabrication. Le chapitre suivant présente donc le montage expérimental LIBS-VUV construit pendant mes travaux de thèse afin de répondre au besoin précisé dans le Chapitre I.

Chapitre III

Montage expérimental

III.1. Introduction

Le montage expérimental conçu pendant ces travaux de thèse doit répondre au mieux à l'objectif fixé en tenant compte de plusieurs critères et contraintes. Cet objectif est l'analyse quantitative d'éléments majeurs et mineurs dans des pièces uranifères et plutonifères métalliques avec une incertitude de 3 % ou mieux. L'analyse sera réalisée au plus près d'une ligne de production par des techniciens *a priori* non analystes. Ces matériaux étant radioactifs, leur manipulation devra donc avoir lieu dans une boîte à gants afin de garantir la sécurité du personnel.

A mon arrivée, il n'y avait pas de montage expérimental à proprement parler, je n'avais à ma disposition que quelques éléments, c'est-à-dire un laser, un détecteur CCD et un spectromètre optique adapté au vide alors en cours de fabrication. Il est à noter que les caractéristiques de ces trois éléments ont été choisies spécialement pour ce montage expérimental quelques mois avant le début de ces travaux. Je me suis donc basée sur ces éléments et sur les critères cités précédemment pour concevoir et construire l'outil analytique. Le montage expérimental a évolué plusieurs fois au cours de ces trois années et ce chapitre présente uniquement la version finale.

Ce chapitre décrit donc les caractéristiques du montage expérimental mis en place et utilisé. Après une présentation générale du dispositif expérimental, les différents éléments le composant seront détaillés et leurs caractéristiques seront rapportées. Le montage ayant aussi fait l'objet d'une analyse de risques et d'un dossier de sécurité, ceux-ci seront présentés à leur tour. Par ailleurs, pour surveiller la stabilité du montage, plusieurs cartes de contrôle qui ont été mises en place au fur et à mesure de l'avancement des travaux de thèse seront données avant de conclure.

III.2. Présentation générale

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, un système LIBS est composé d'une source laser, d'un système de mise en forme et de focalisation du faisceau laser et d'un système de détection optique.

Lorsque le domaine de longueurs d'onde visé correspond au domaine Vacuum Ultra-Violet, ce dispositif comprend en plus une enceinte sous vide dans laquelle est placé l'échantillon. L'enceinte a été conçue et fabriquée spécifiquement pour ce projet. Elle est raccordée au spectromètre optique qui est lui-même placé sous vide secondaire. Le schéma simplifié ainsi qu'une photo du montage expérimental sont donnés sur les Figures 17 et 18.

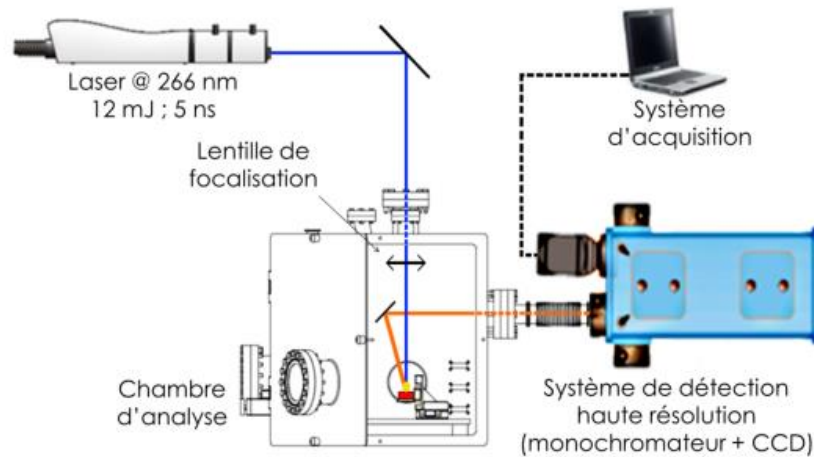


Figure 17 : Schéma du montage expérimental LIBS-VUV.

La partie ablation laser est assurée par un laser impulsif à 266 nm dont l'énergie de sortie est idéalement constante mais qui peut néanmoins être modulée au moyen d'un atténuateur variable. Le faisceau laser est ensuite mis en forme puis focalisé à la surface d'un échantillon métallique à l'intérieur de l'enceinte d'analyse grâce à une lentille convergente de distance focale $f = 250 \text{ mm}$.

La collecte du signal lumineux émis par le plasma est réalisée à l'aide d'un miroir sphérique VUV qui image le plasma sur la fente d'entrée du spectromètre optique. Celui-ci décompose ensuite la lumière et une caméra CCD permet de convertir les photons reçus en signal électronique exploitable par un ordinateur.

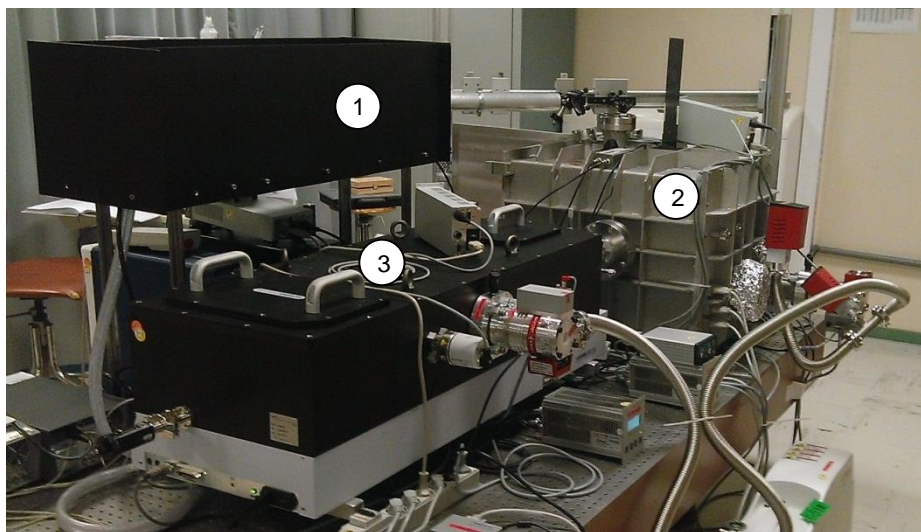


Figure 18 : Montage expérimental LIBS-VUV dans sa globalité. 1 : boîte noire contenant le laser et les différents composants optiques ; 2 : chambre d'analyse sous vide ; 3 : système de détection.

III.3. Le laser

III.3.a. Description

Le laser impulsionnel utilisé est un laser à solide Nd:YAG, modèle BRIO, de la société QUANTEL. Ce laser basé sur un barreau de Nd:YAG pompé par lampes flash fonctionne en mode déclenché actif grâce à une cellule de Pockels. Il est également équipé de cristaux non linéaires dont la fonction consiste à doubler et à quadrupler sa fréquence fondamentale. Ainsi, la longueur d'onde d'émission du laser passe de 1064 nm (fondamental) à 532 nm (seconde harmonique) puis à 266 nm (quatrième harmonique). Le cristal quadrupleur (4ω) est thermostaté et sa température de consigne peut être ajustée pour optimiser l'énergie de l'impulsion laser UV. La valeur de la consigne est obtenue après avoir réalisé la courbe de chauffage puis de refroidissement (Figure 19).

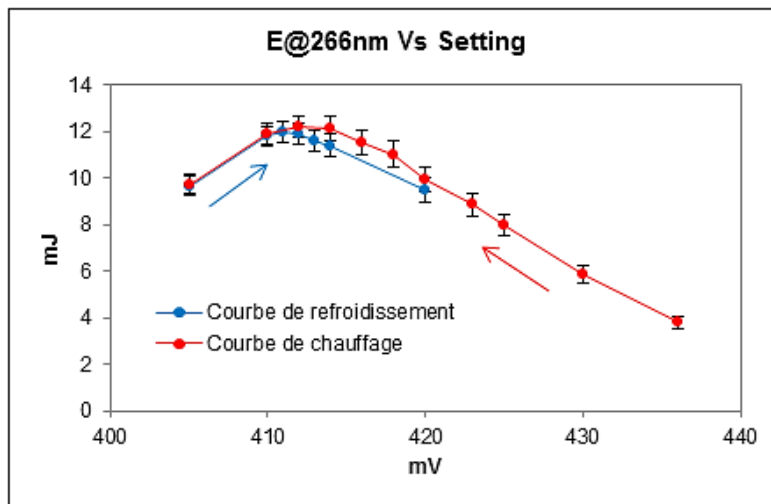


Figure 19 : Courbes exprimant l'énergie par impulsion en sortie du module 4ω en fonction de la tension appliquée au cristal (indirectement reliée à la température). Les données correspondent à une moyenne sur 500 tirs laser et les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type.

Les caractéristiques fournies par le constructeur de la source laser sont résumées dans le Tableau 9.

Longueur d'onde	266 nm
Energie maximale à 266 nm	12 mJ
Durée d'impulsion (FWHM²⁸) à 1064 nm	4 ns
Taux de répétition	20 Hz
Diamètre du faisceau à 1064 nm	4 mm
M² à 1064 nm	< 2
Cristal 4ω	KDP deutéré

Tableau 9 : Fiche technique constructeur du laser impulsionnel BRIO.

²⁸ FWHM : Full Width at Half Maximum (Largeur totale à mi-hauteur).

Cette longueur d'onde à 266 nm a été choisie afin de réduire au minimum le couplage entre l'ablation laser et l'absorption du faisceau par le plasma, couplage générateur d'instabilité du plasma et donc considéré comme pénalisant pour l'analyse [153].

III.3.b. Caractérisation

Après un rodage de la lampe flash sur trois millions de tirs, le laser est caractérisé afin de connaître ses performances réelles. La caractérisation complète d'une source laser comprend la mesure de la durée d'impulsion, du profil spatial, de la qualité du faisceau (M^2) et de l'énergie à court et moyen termes ainsi qu'à long terme, soit environ la durée de vie des lampes flashes, estimée à quelques 10^7 tirs.

Le laser nécessitant un temps de thermalisation important (barreau Nd:YAG et cristaux non linéaires), toutes les mesures sont réalisées hors régime transitoire, c'est-à-dire lorsque son fonctionnement est stabilisé soit en moyenne après un temps de 15 à 20 minutes. Le prélèvement d'un nombre N de tirs se fait via un obturateur mécanique (shutter, paragraphe III.3.c) placé sur le chemin optique du faisceau laser.

III.3.b.i. Durée d'impulsion

La durée d'impulsion, notée τ , a été mesurée à l'aide d'une photodiode et d'un oscilloscope rapides après atténuation du faisceau laser. La Figure 20 donne la représentation graphique de la durée d'impulsion : son profil est quasi gaussien. La valeur qui nous intéresse ici correspond à la largeur totale à mi-hauteur (FWHM²⁸) et vaut 4,6 ns. Cette valeur est arrondie à 5 ns pour simplifier les calculs par la suite.

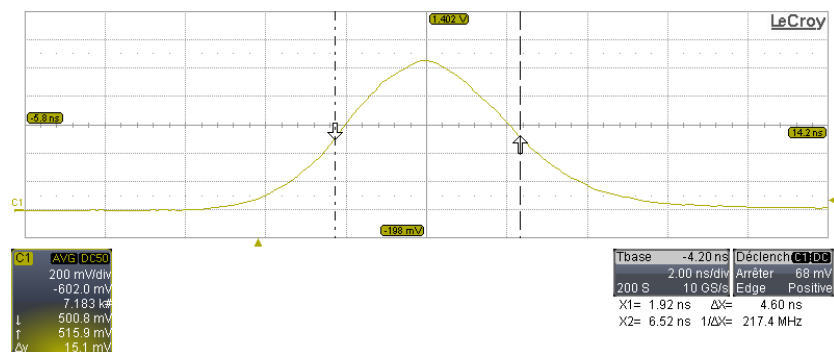


Figure 20 : Représentation graphique de la durée d'impulsion.

III.3.b.ii. Qualité du faisceau : M^2

Le M^2 est un paramètre intrinsèque du laser permettant d'estimer la capacité de focalisation du faisceau émis. Il est estimé par le rapport entre le produit de faisceau (waist x divergence) du faisceau laser sortant de la cavité sur le produit de faisceau du meilleur faisceau laser possible pour cette même cavité (correspondant au mode transverse d'ordre 0 noté habituellement TEM₀₀). Le M^2 vaut donc 1 pour un faisceau idéal et dans le cas général pour des faisceaux d'ordres supérieurs, il est donc supérieur à 1.

Au laboratoire, un montage est spécialement dédié à sa mesure. Celui-ci est composé de deux miroirs en sortie du laser, suivi d'une lame de prélèvement prismatique (angle 2°), d'un atténuateur variable, d'une lentille de distance focale 250 mm et de plusieurs filtres pour supprimer les autres longueurs d'onde et atténuer l'énergie du faisceau laser. La caméra CCD UV est ensuite placée au niveau du plan focal de la lentille à l'aide d'une platine de translation. Celle-ci permet de faire varier la position de la caméra de part et d'autre de ce plan. Le diamètre à $1/e^2$ du faisceau est alors mesuré selon ses axes horizontal et vertical en ajustant une gaussienne aux profils respectifs du faisceau (Figure 21).

A partir des données expérimentales, les ajustements des diamètres suivant les deux directions x et y du plan orthogonal à la direction de propagation (fit \varnothing_x et fit \varnothing_y sur la figure) sont définis selon l'équation :

$$\varnothing = 2\omega_0\sqrt{1 + (z/z_0)^2}$$

avec \varnothing le diamètre du faisceau laser à $1/e^2$, ω_0 le rayon du faisceau à $1/e^2$ au point focal, z la distance le long de l'axe du faisceau et z_0 la distance de Rayleigh. Ces paramètres sont déterminés en minimisant la somme des écarts entre les données expérimentales et les deux ajustements. Le facteur qui nous intéresse est quant à lui calculé suivant la relation :

$$M^2 = (\pi\omega_0^2)/(z_0\lambda)$$

Finalement, le laser a un M^2 de 2,5 à 266 nm (moyenne arrondie à la valeur supérieure des deux séries de données ($M_x^2 = 2,5$ et $M_y^2 = 2,4$)). Il est à noter que les spécifications du laser mentionnent un M^2 inférieur à 2 à 1064 nm (Tableau 9). Cependant, la valeur obtenue est tout de même satisfaisante et cela en fait un laser avec une bonne qualité de faisceau.

La Figure 21 montre également que le diamètre minimal ne se situe pas à la même position sur l'axe optique pour les deux séries de données révélant ainsi l'astigmatisme du faisceau laser. En général, on définit le plan focal comme étant le plan dans lequel le diamètre du faisceau focalisé est le plus petit. L'astigmatisme a pour conséquence un spot laser avec une forme elliptique quand le plan focal est au niveau du diamètre minimal selon l'axe X ou l'axe Y (~ 60 μm).

Dans le but de simplifier les calculs et les mesures à venir, il est préférable de choisir le plan focal pour lequel le spot laser a des dimensions similaires sur les deux axes. On le qualifie parfois de "meilleur foyer". Dans le cas présent, le diamètre du faisceau focalisé est alors estimé à 80 μm .

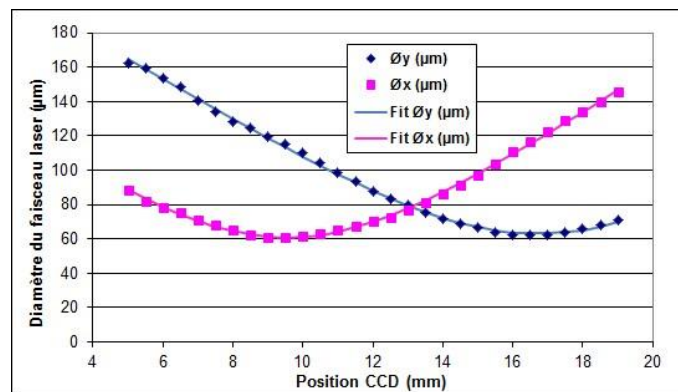


Figure 21 : Diamètre du faisceau laser en fonction de la position de la caméra CCD, autour du point focal d'une lentille de 250 mm, pour les axes horizontal (x) et vertical (y) du faisceau laser.

III.3.b.iii. Profil spatial

L'observation du profil spatial du faisceau laser se fait au point de focalisation, *directement sur le montage expérimental*.

Il est donc nécessaire pour cela d'atténuer le faisceau avec plusieurs filtres sur le parcours optique pour ne pas endommager la caméra CCD UV utilisée. Les Figures 22 et 23 présentent le profil spatial 2D ainsi que le profil d'intensité selon les axes horizontal et vertical (X et Y).

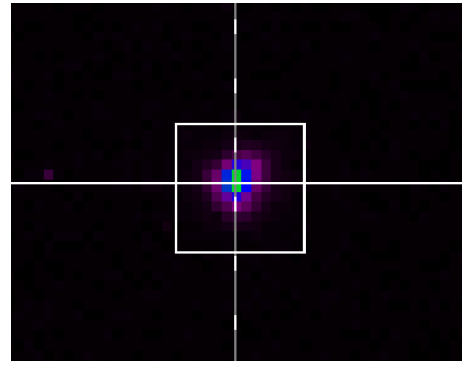


Figure 22 : Profil spatial 2D du faisceau au point focal de la lentille de 250 mm. Les paramètres d'acquisition de la caméra CCD UV sont : Gain = 12 dB ; Temps d'exposition = 81,9 ms (2 tirs accumulés). Taille pixel : 6,45 μm \times 6,45 μm .

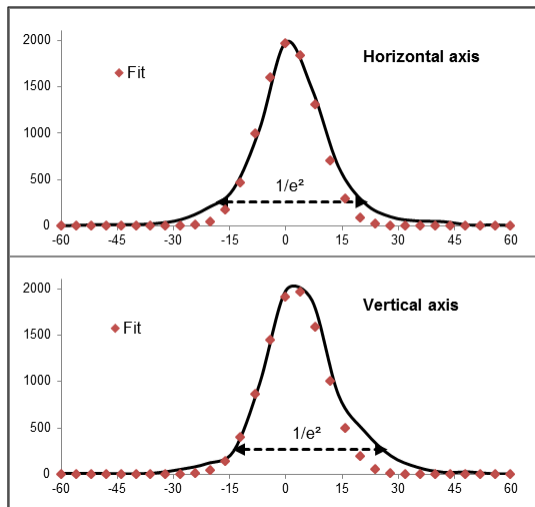


Figure 23 : Profils d'intensité du faisceau laser au plan focal selon les axes horizontal et vertical. L'unité en abscisse est le μm . Les paramètres d'acquisition de la caméra CCD UV sont mentionnées sur la Figure 22.

Le profil d'intensité est très proche d'une fonction gaussienne sauf au niveau de la base où l'on observe un élargissement important. Le meilleur ajustement gaussien donne un diamètre de faisceau de 30 μm à $1/e^2$ (correspondant à 13,5 % de l'intensité maximale) mais cette valeur est sous-estimée car une partie significative de l'énergie du laser est présente dans la base élargie du faisceau. Donc, pour calculer l'éclairement dans le plan focal, c'est le diamètre du faisceau réel (à 13,5 % de l'intensité maximale) qui est utilisé et estimé à 43 μm (par une moyenne obtenue sur les deux profils X et Y).

Le diamètre mesuré ici est plus petit que celui obtenu précédemment sur la Figure 21 car le faisceau laser traverse un télescope de grandissement $\times 3$ avant d'atteindre la lentille de focalisation.

Grâce à la durée d'impulsion et au diamètre du faisceau, il est maintenant possible de calculer l'éclairement crête (que l'on nommera simplement éclairement) à la surface de l'échantillon suivant la formule suivante (Eq. 4) :

$$I = \frac{E}{S \times \tau} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec I l'éclairement (GW.cm^{-2}), E l'énergie de l'impulsion laser (J), S la surface du faisceau dans le plan focal, calculée à partir du diamètre à 13,5 % de l'intensité maximale (cm^2), et τ la durée d'impulsion à mi-hauteur (ns). Dans le cas présent, la surface S du faisceau laser est estimée à $1,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$.

III.3.b.iv. Energie à courts et moyens termes

Afin de connaître la stabilité au cours du temps de la source laser, son énergie par impulsion est mesurée sur une courte (1000 tirs à 20 Hz soit 50 s) et sur une moyenne série de tirs (10 000 tirs à 20 Hz soit 500 s) (Figure 24).

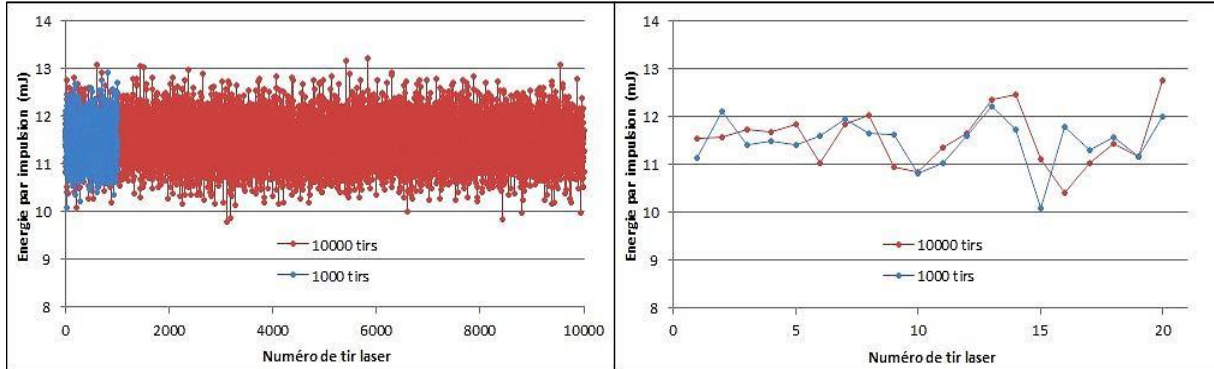


Figure 24 : A gauche : superposition des données obtenues dans le cas d'une courte série de tirs (1000 tirs) et d'une moyenne série de tirs (10 000 tirs). A droite : superposition des 20 premiers tirs laser des deux séries.

Les deux séries de tirs laser ont une distribution normale. Pour chacune d'entre elles, la moyenne et l'écart-type des 20 premiers (Figure 24) et des 20 derniers tirs laser sont comparés et dans chaque cas, les moyennes et les écart-types sont mesurés égaux avec un risque d'erreur de 5 % [154]. Les deux séries sont aussi comparées entre elles et des résultats identiques sont obtenus. De plus, sur 1 000 et 10 000 tirs, les variations tir à tir de l'énergie par impulsion sont de 3,8 % (RSD). La spécification constructeur du laser est de 2,6 %. Malgré la petite différence entre ces deux valeurs, nous pouvons raisonnablement considérer l'énergie du laser stable sur ces deux périodes de temps.

Ces mesures sont aussi réalisées une deuxième fois après quelques heures de fonctionnement du laser et une légère dérive de l'énergie par impulsion est alors constatée pour la série de 10 000 tirs.

Le suivi de l'énergie à long terme est également étudié via une carte de contrôle qui est présentée dans le paragraphe III.8.c.

III.3.c. Mise en forme et focalisation du faisceau laser

Ce paragraphe décrit la partie ablation laser du montage LIBS-VUV. La Figure 25 donne le schéma simplifié de la mise en forme du faisceau laser ainsi qu'une photo de l'intérieur de la boîte noire (Figure 18) contenant le laser et plusieurs composants optiques.

Le système optique comprend un obturateur mécanique rapide synchronisable sur les tirs laser (ou *shutter* (Thorlabs, Ref. SH05 et SC10)), un atténuateur variable à 266 nm (formé d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) associée à un polariseur) permettant de contrôler l'énergie des impulsions laser, de plusieurs miroirs haute réflexion à 266 nm, d'un agrandisseur de faisceau afocal de grandissement $\times 3$ (constitué d'une lentille divergente, $f = -100$ mm, et d'une lentille convergente, $f = 300$ mm) et enfin, de la lentille de focalisation, $f = 250$ mm, se trouvant à l'intérieur de la chambre d'analyse. Deux diodes laser collimatées, installées de part et d'autre de la lentille de focalisation, sont positionnées pour se croiser

dans le plan focal de la lentille de 250 mm et ainsi permettre d'ajuster verticalement la position de la surface de l'échantillon pour que celle-ci soit elle-même bien positionnée dans le plan focal. L'incertitude sur le réglage de la hauteur de l'échantillon par rapport au plan focal est alors estimée égale à $\pm 0,1$ mm.

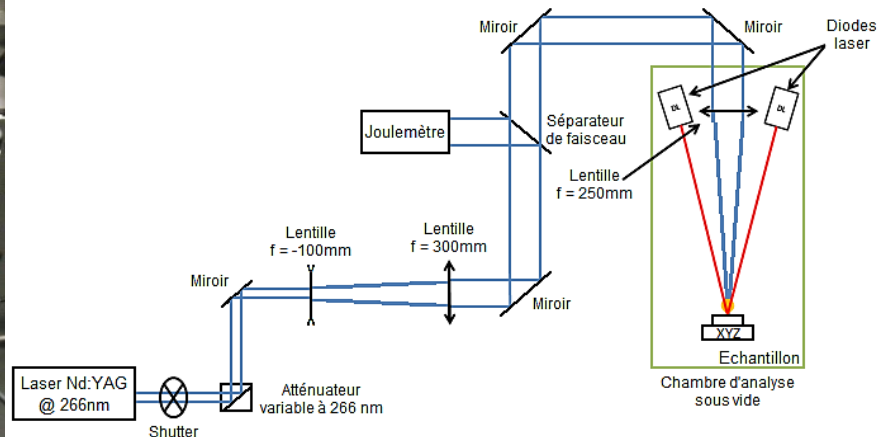


Figure 25 : Schéma de principe de la mise en forme du faisceau laser (en haut) et photo montrant partiellement la partie ablation laser du montage expérimental (à gauche).

L'énergie tir à tir du laser est mesurée à l'aide d'un détecteur pyroélectrique et d'un joulemètre (Gentec, Maestro) après une réflexion de 5 % sur une lame séparatrice. La proportionnalité entre l'énergie réfléchie par la lame sur le détecteur et l'énergie transmise (mesurée avant la lentille de focalisation) est vérifiée précisément sur une partie de la plage de fonctionnement de l'atténuateur variable.

III.4. L'enceinte à vide

Le montage expérimental est conçu de façon à ce que l'enceinte à vide soit le seul élément se trouvant dans une boîte à gants. Les autres composants clés du système, le laser et le spectromètre, sont prévus pour rester en dehors de la boîte pour des raisons de facilité de maintenance. La nucléarisation du montage expérimental ne sera pas réalisée pendant ces travaux de thèse mais est envisagée pour le futur.

III.4.a. Conception

L'enceinte à vide doit répondre à certains critères. Outre le fait qu'elle doit être adaptée au vide secondaire (épaisseur de parois suffisante, ports de pompage, de remise à l'air et pour la jauge à vide), elle doit disposer d'une jonction avec le spectromètre optique. Comme souligné précédemment, la chambre sous vide sera dans le futur intégrée en boîte à gants. Par conséquent, pour éviter une contamination éventuelle du système de détection, les deux éléments du montage doivent être isolés physiquement l'un de l'autre. De plus, cette jonction

a l'obligation de transmettre au maximum le rayonnement VUV c'est pourquoi le choix s'est donc porté sur un hublot en fluorure de magnésium dont la courbe de transmission pour une lame non traitée (prenant donc en compte les pertes de Fresnel aux interfaces plus l'absorption du matériau) en fonction de la longueur d'onde est donnée sur la Figure 26.

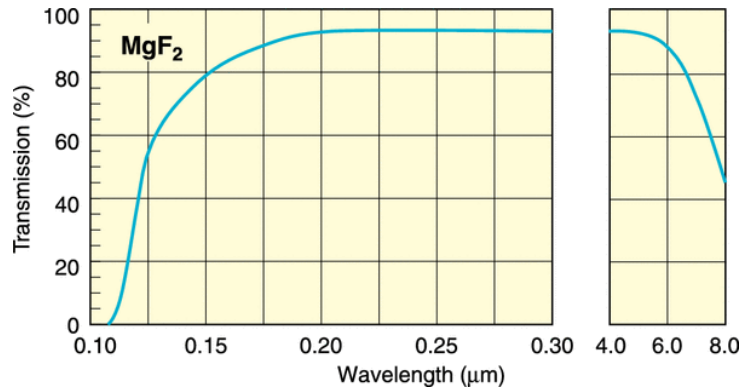


Figure 26 : Courbe de transmission du fluorure de magnésium (MgF_2) en fonction de la longueur d'onde pour une lame d'épaisseur de ~ 2-3 mm (source Newport).

L'enceinte à vide doit également disposer au minimum d'un hublot pour l'entrée du faisceau laser et de passages électriques étanches pour le pilotage des platines de positionnement de l'échantillon. Concernant sa taille, il n'y avait pas de contraintes particulières, hormis qu'elle devait être assez grande pour contenir le système de collecte du signal. Le signal VUV étant absorbé par l'oxygène de l'air, le système de collecte doit également être sous vide. Son dimensionnement et sa position par rapport au plasma ont permis de définir les dimensions de l'enceinte permettant d'introduire aussi la lentille de focalisation au-dessus de l'échantillon.

Le logiciel de CAO²⁹ SolidWorks a été utilisé pour esquisser la chambre à vide (Figure 27). La finalisation de la conception sur la base de l'ébauche fournie et la fabrication ont été confiées à une société spécialisée dans la fabrication d'équipements sous vide (Sominex) (Figures 27 et 28).

²⁹ CAO = Conception Assistée par Ordinateur.

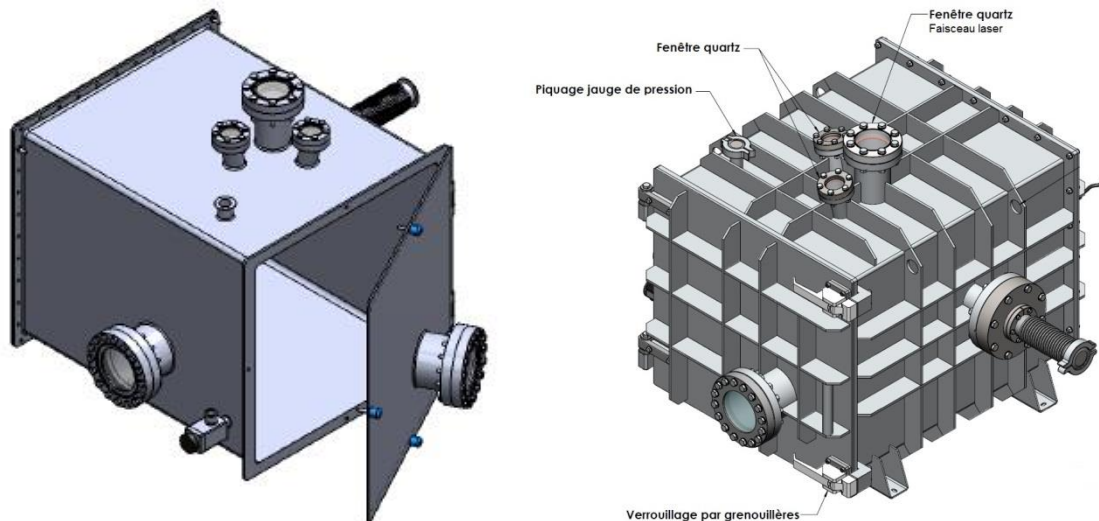


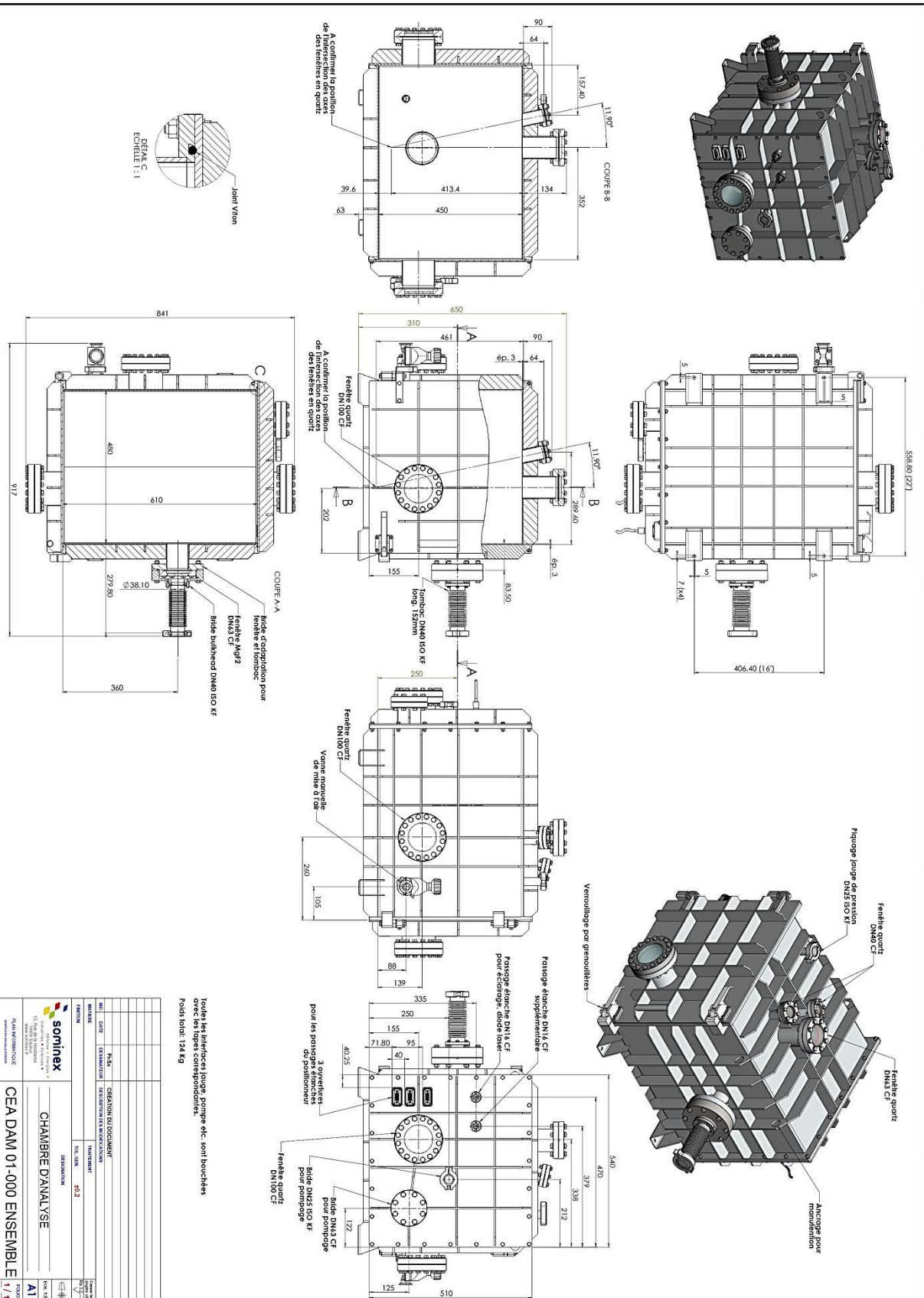
Figure 27 : A gauche : ébauche 3D de l'enceinte à vide réalisée avec le logiciel SolidWorks ; à droite : représentation 3D de la chambre livrée par la société Sominex.

La version finale de la chambre à vide comprend tous les éléments cités plus haut et possède également plusieurs hublots pour visualiser l'intérieur si besoin. La fenêtre d'entrée du faisceau laser ainsi que les autres hublots sont en quartz. L'enceinte est équipée de trois passages électriques pour les trois platines de positionnement (axes X, Y et Z), plus deux autres pour les autres accessoires (paragraphe III.4.b). La fenêtre en MgF_2 est située entre l'enceinte et un raccord flexible ("tombac") fixé au spectromètre au niveau de la fente d'entrée. Son volume interne est d'environ $0,14 \text{ m}^3$ et sa masse est de 124 kg.

Deux tests ont été demandés au fournisseur pour contrôler l'étanchéité de cet ensemble. Le premier est un test d'étanchéité en statique et le second est un test de fuite à l'hélium. Le premier test consiste à suivre l'évolution de la pression dans l'enceinte à vide (pression de départ : 10^{-5} mbar) sur une période de temps fixe (10 minutes). Après ce laps de temps, la pression ne doit pas être supérieure à $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Le second test emploie un gaz traceur, l'hélium, et la spectrométrie de masse. Il a été demandé pour ce test de ne pas dépasser la valeur de $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar.L.s}^{-1}$. Les deux tests ont été validés par le prestataire.

III.4.b. Equipements intérieur et extérieur

L'équipement extérieur concerne essentiellement le groupe de pompage. Celui-ci est composé d'une pompe sèche primaire et d'une pompe sèche turbo-moléculaire. Elles sont dimensionnées de façon à obtenir un vide de 10^{-5} mbar en une heure. Un système de vannes *by-pass* permet de laisser les pompes en fonctionnement lorsque la pression dans la chambre d'analyse passe du vide à la pression atmosphérique et vice versa. L'équipement extérieur est complété par une jauge de pression et son afficheur (plage de mesure : $5 \cdot 10^{-9}$ à 1000 mbar).



Lors de l'installation du groupe de pompage sur l'enceinte, une micro-fuite a été détectée au niveau du joint cuivre du port de pompage. Ce type de joint est réputé pour avoir la meilleure étanchéité mais sa mise en place et son serrage sont assez délicats. Suite à plusieurs essais infructueux, la micro-fuite n'a pas pu être éliminée. Par conséquent, pendant les expériences, la vanne papillon isolant la chambre d'analyse du groupe de pompage est laissée un peu ouverte de façon à obtenir un équilibre entre la micro-fuite et le pompage pour obtenir une pression stable dans l'enceinte. Une pression de 10^{-3} mbar, qui est la pression nominale pour le VUV, est atteinte en une heure compte tenu de la micro-fuite et du dégazage des matériaux présents à l'intérieur de la chambre d'analyse. En effet bien que tous les composants soient adaptés au vide, un léger dégazage persiste. La remise à l'air régulière de l'enceinte entretient aussi le gazage des équipements.

L'enceinte à vide est équipée d'une petite table optique (aux dimensions de l'enceinte) sur laquelle sont fixés plusieurs éléments se regroupant en trois parties distinctes (Figure 29) : la fin de la partie ablation laser avec la lentille de focalisation et les deux pointeurs laser (1), le positionneur trois axes (2) et le système de collecte (3). L'emplacement de l'échantillon sur les platines de positionnement est indiqué par la bulle (4).

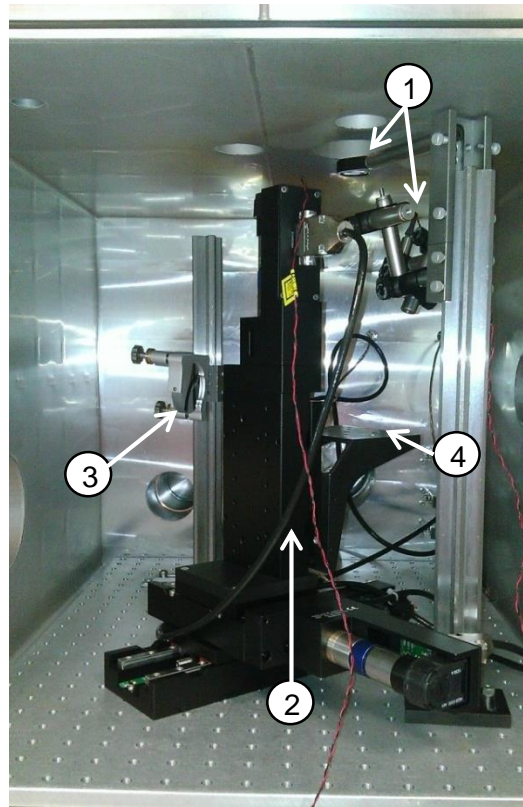


Figure 29 : Intérieur de l'enceinte à vide. 1 : Lentille de focalisation et diodes laser ; 2 : Platines de positionnement 3 axes ; 3 : Miroir VUV de collecte ; 4 : Position de l'échantillon.

III.5. Le système de détection

Nous avons vu au cours des chapitres précédents que le domaine VUV avait ses spécificités et que son utilisation impliquait quelques contraintes dont il fallait tenir compte pour que le système de détection soit adapté à ce type de longueurs d'onde.

La meilleure observation de ces longueurs d'onde est obtenue dans le vide (par opposition à l'atmosphère inerte type argon ou azote). Par conséquent, tout le trajet optique, du plasma jusqu'au détecteur, doit se trouver sous vide. De plus, les rayonnements VUV peuvent être plus ou moins absorbés ou réfléchis suivant le matériau ou le revêtement utilisé pour les composants optiques. Cela implique de choisir des matériaux les plus transparents possible à ce type de rayonnements pour les composants réfractifs (essentiellement pour les lentilles), les plus réfléchissants possible pour les composants en réflexion (miroirs), et de limiter le plus possible le nombre d'optiques sur leur trajet.

Le système de détection est composé d'un système de collecte du signal de l'émission du plasma, d'un spectromètre optique et d'une caméra CCD comme détecteur.

III.5.a. Système de collecte de l'émission du plasma

En LIBS, il existe plusieurs configurations possibles concernant la collecte de la lumière émise par le plasma. Celle-ci peut se faire au moyen de lentilles, de fibres optiques, de miroirs ou d'une combinaison de ces composants optiques. De plus, leur positionnement par rapport au plasma peut différer selon les montages LIBS [101].

Dans notre cas, le choix s'est porté sur le miroir pour éviter les pertes par absorption dans les matériaux constituant les lentilles et les fibres optiques, et aussi pour éviter les aberrations chromatiques. Le système de collecte est donc constitué d'un seul miroir concave avec un revêtement Al-MgF₂ spécialement adapté au VUV (eSource Optics) (Figure 29). La réflectivité du miroir VUV en fonction de la longueur d'onde est donnée sur la Figure 30.

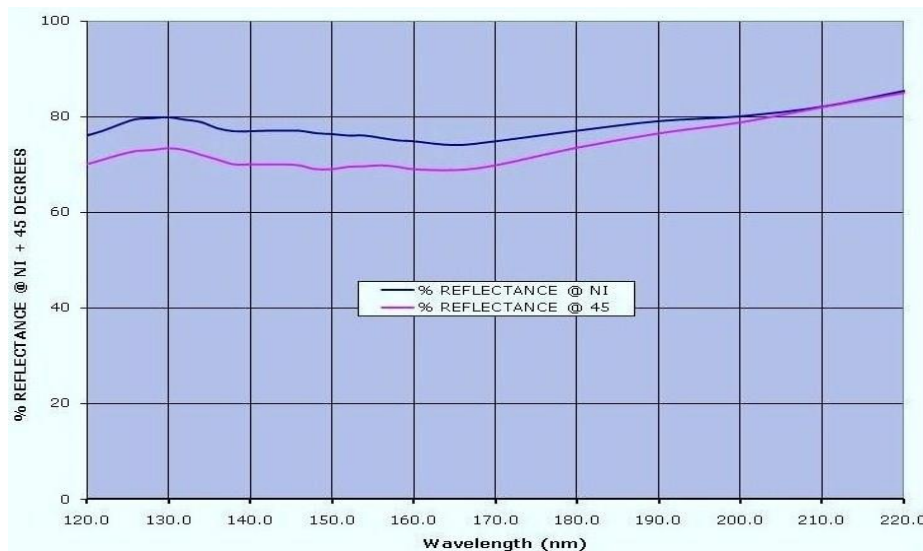


Figure 30 : Réflectivité (en %) du miroir VUV avec un revêtement Al-MgF₂ en fonction de la longueur d'onde (en nm) en incidence normale et avec un angle de 45° (données fournies par eSource Optics).

Ce miroir (de distance focale $f = 150 \text{ mm}$) fait l'image du plasma sur la fente d'entrée du spectromètre avec un grandissement $\times 6$ étant donnée sa position par rapport au plasma et au spectromètre. L'angle entre le faisceau laser et l'axe de collecte du miroir est d'environ 80 degrés et l'angle d'incidence sur le miroir est d'environ 35 degrés.

Cependant, le réglage du miroir de collecte est le point délicat de ce montage expérimental, car un plasma sous vide est plus volumineux qu'à pression atmosphérique (paragraphe II.4.b) et compte tenu du grandissement important du miroir, son émission n'est pas collectée dans sa globalité par le système de détection. Dans un premier temps, son alignement est réalisé de manière inverse. Pour cela, une diode laser est placée devant la fente de sortie du spectromètre (ouverte au maximum). La position de la diode est optimisée de façon à obtenir l'image de la fente de sortie au centre des optiques et de la fente d'entrée du spectromètre. Le miroir de collecte est ensuite positionné pour faire coïncider le faisceau de la diode laser et celui du laser focalisé sur l'échantillon, matérialisé par les deux pointeurs laser sur la surface. Dans un second temps, l'alignement est optimisé en imageant un plasma créé à faible énergie et dans l'air sur la caméra CCD avec le spectromètre réglé à l'ordre 0, puis dans le vide, avec une ouverture au maximum de la fente d'entrée du spectromètre (10 mm × 2 mm). Ce réglage est réalisé de telle sorte que la surface de l'échantillon soit tangente au bord supérieur de la caméra CCD du spectromètre. Ainsi, on collecte les photons émis par le cœur lumineux du plasma, zone la plus chaude et la plus émissive (Figure 15).

De plus, les vibrations induites par la mise en route ou l'arrêt de la pompe turbomoléculaire peuvent dérégler légèrement le miroir malgré les vis de blocage de la monture.

III.5.b. Spectromètre optique

Le spectromètre optique est un monochromateur spécial vide VHR1000 fabriqué par la société HORIBA JOBIN YVON. Ce spectromètre est de type Czerny Turner, une coupe de l'intérieur est présentée sur la Figure 31. Il est composé de deux miroirs sphériques (B et D) de même focale $f = 1$ mètre, d'un réseau de diffraction (C), d'une fente d'entrée (A) et de deux voies de sortie (S1 et S2). Le miroir B (miroir de collimation) est placé à un mètre du plan de la fente d'entrée afin que le faisceau lumineux réfléchi soit collimaté en arrivant sur le réseau de diffraction. Le réseau diffracte ensuite le faisceau en direction du second miroir (D), lui-même placé à un mètre de la sortie S1 pour ainsi permettre de focaliser le faisceau réfléchi au niveau des deux sorties. Un miroir pivotable depuis l'extérieur du spectromètre est installé entre les deux sorties et permet de sélectionner la voie de sortie du faisceau de lumière (E). Le miroir D est disposé sur une glissière et est donc mobile. Sa manipulation se fait au moyen d'un vernier (F) depuis l'extérieur du spectromètre afin de régler précisément la focalisation suivant le réseau utilisé sur les différentes voies de sortie.

La première sortie (S1) n'a pas de fente puisqu'elle est équipée d'un détecteur multi-canal (caméra CCD) ; la seconde voie (S2) possède quant à elle une fente de sortie. De plus, les fentes d'entrée et de sortie sont équipées de fenêtres en fluorure de magnésium (MgF_2) pour l'isolation en pression et la transmission dans le VUV.

Lors de la construction du montage expérimental, la fenêtre de la fente d'entrée a été enlevée pour éviter la multiplication des optiques sur le trajet de collecte du signal VUV et le "tombac" est fixé au corps de la fente d'entrée (paragraphe III.4.a). L'isolation en pression est alors assurée par le hublot MgF_2 de la chambre d'analyse.

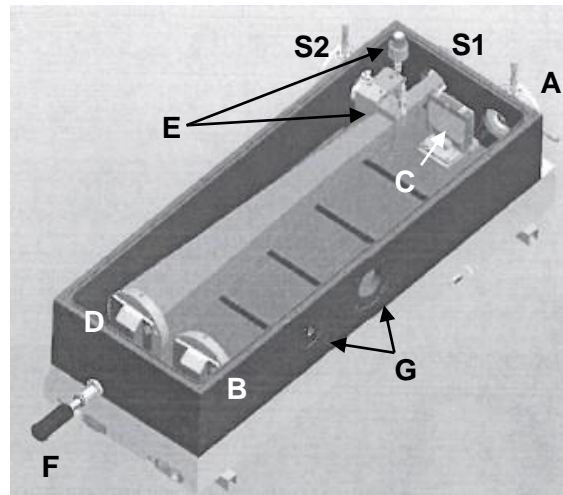


Figure 31 : Coupe de l'intérieur du monochromateur VHR1000. A : fente d'entrée du spectromètre; B et D : miroirs sphériques; C : réseau de diffraction; S1 : première voie de sortie du spectromètre (multicanal) ; S2 : seconde voie de sortie (monocanal - fente); E : dispositif de commutation de la voie de sortie; F : vernier de réglage du miroir focalisateur de sortie (sur glissière) ; G : Ports pour le pompage et le capteur de pression.

Deux réseaux ont été choisis pour équiper le spectromètre, un seul sera utilisé au cours des expérimentations. Le Tableau 10 donne les différentes caractéristiques du spectromètre VUV.

Focale	1000 mm
Ouverture	f/9,5
Réseau	3600 traits/mm
Taille du réseau	(110 × 110) mm
Domaine spectral	100-400 nm
Fenêtre spectrale	4 à 6 nm (selon la longueur d'onde)

Tableau 10 : Caractéristiques du monochromateur VHR1000.

Ce monochromateur possède une fonderie en aluminium anodisée, adaptée pour le vide secondaire. Le groupe de pompage est constitué de deux pompes sèches : une pompe primaire et une pompe turbo-moléculaire. Compte-tenu du dégazage des différents matériaux (composants optiques et leurs supports, fonderie anodisée), la mise sous vide dure environ 10 heures pour atteindre une pression stable de 8.10^{-5} mbar. Les pompes sont en fonctionnement continu du fait d'une micro-fuite se trouvant au niveau du joint cuivre du port de la caméra CCD.

III.5.c. Détecteur

Le détecteur utilisé pour cette étude est une caméra CCD de la société Princeton Instrument (modèle PIXIS-XO). Elle permet de convertir les photons incidents en un signal électrique numérisé. Un détecteur CCD fonctionne de la façon suivante. Chaque pixel de la CCD est composé d'un matériau semi-conducteur. Lorsqu'un photon incident apporte à un électron du matériau l'énergie nécessaire pour franchir le seuil énergétique (gap), il crée un photoélectron. La conversion des photons en photoélectrons correspond au rendement quantique du capteur qui est donné en fonction de la longueur d'onde des photons incidents

(Figure 32). Les photoélectrons sont stockés dans les pixels puis ils sont lus et amplifiés. Pour finir, le signal analogique est numérisé. Le facteur de conversion est ajustable selon les besoins et dans notre cas, il vaut 0,94 coups/e⁻. Le bruit de lecture a été estimé à 10,64 e⁻ RMS³⁰ par le fournisseur.

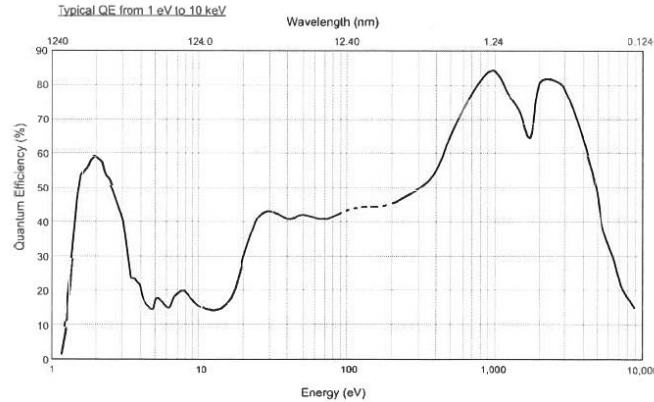


Figure 32 : Courbe d'efficacité quantique de la caméra CCD PIXIS-XO (fournie par Princeton Instrument).

Nous pouvons également voir sur la Figure 32 que l'efficacité quantique est d'environ 15 % dans le VUV. Elle est donc très basse et ceci est dû à l'absorption du semi-conducteur, généralement du silicium, dans ce domaine spectral.

La taille du capteur CCD est de 1340 × 400 pixels et chaque pixel a une surface de 400 μm² (20 × 20 μm). Le capteur CCD ne possède pas de fenêtre de protection et est donc en contact direct avec les photons incidents, il n'est pas traité antireflet non plus. Pendant les expérimentations, la caméra est refroidie via un module thermoélectrique (Peltier) à -20°C afin de réduire le courant d'obscurité³¹ et le bruit qui lui est associé.

La caméra est pilotée grâce à son logiciel fabricant et est synchronisée avec le pilotage du laser et du shutter. Cette synchronisation est réalisée à l'aide d'une porte logique ET fonctionnant de la manière suivante : quand elle reçoit les signaux du Q-switch du laser et du shutter simultanément, elle délivre alors un signal pour déclencher l'exposition de la caméra CCD. La Figure 33 représente le chronogramme de la détection de la caméra CCD. Le laser délivre une impulsion de 5 ns toutes les 50 ms (fréquence de 20 Hz). Le shutter a un temps d'ouverture correspondant à un nombre de tirs choisi. Il a aussi un temps de réponse de 8 ms. La caméra CCD fonctionne selon le principe suivant : le capteur CCD est exposé pendant un laps de temps défini par l'utilisateur, puis les pixels sont lus. Le temps de lecture dépend du mode de lecture et du nombre de pixels lus. Après la lecture, le capteur est en nettoyage continu pour limiter le courant d'obscurité et son bruit jusqu'à une nouvelle exposition. En amont de la porte ET, le shutter est synchronisé sur le signal délivré par le laser (sortie synchro q-switch : QS OUT). Le dernier schéma donne une séquence de détection. Le lancement de l'acquisition se fait via le logiciel de la caméra, celle-ci est alors en attente (nettoyage continu) des signaux simultanés du laser et du shutter. Le shutter s'ouvre sur une première impulsion laser. A la seconde impulsion, la caméra est exposée,

³⁰ e-RMS : électron Root-Mean-Square (aussi appelé électron efficace).

³¹ Le courant d'obscurité correspond au signal enregistré quand aucune source n'éclaire le détecteur (création de charges par agitation thermique).

lue et nettoyée jusqu'à la prochaine impulsion, et ainsi de suite. Après chaque lecture, les données sont envoyées vers l'ordinateur où elles sont stockées. A la dernière impulsion, le shutter se referme après le temps d'exposition de la caméra. Le logiciel traite alors les données acquises et affiche le spectre correspondant à la somme arithmétique des expositions successives de la caméra pendant l'ouverture du shutter.

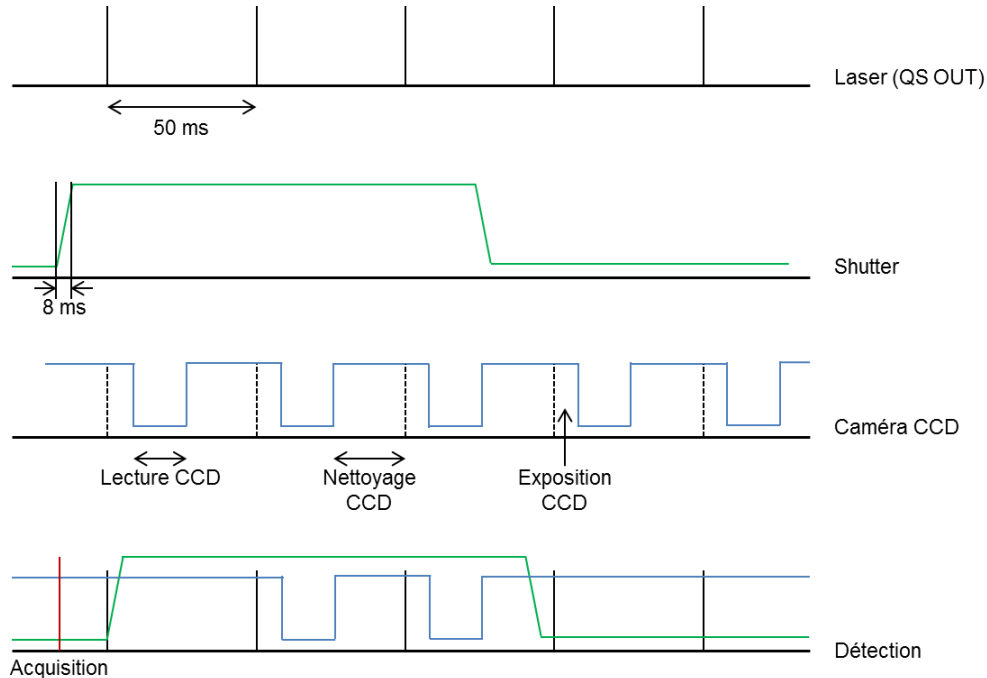


Figure 33 : Chronogramme de la détection CCD.

III.5.d. Pouvoir de résolution du système de détection

Pour déterminer le pouvoir de résolution du système de détection, une lampe au mercure est d'abord utilisée pour calibrer le spectromètre puis la caractérisation est réalisée à l'aide d'une lampe à cathode creuse au fer. La raie d'émission choisie est celle à 238,23 nm. La détermination des paramètres du système de détection se déroule avec un niveau de vide de 3.10^{-4} mbar et avec une largeur et une hauteur de fente d'entrée du spectromètre respectivement de 50 μm et 2 mm.

Le pouvoir de résolution du spectromètre est calculé selon la relation $R = \lambda/\Delta\lambda$ où λ est la longueur d'onde de la raie considérée pour ce calcul et $\Delta\lambda$ est la largeur totale à mi-hauteur de cette même raie aussi nommée résolution. Dans notre cas, le pouvoir de résolution vaut 23 800 et la résolution, quant à elle, est égale à 0,01 nm.

III.6. Interface LabView

Lors des premières expériences, le pilotage du montage expérimental se faisait en utilisant les logiciels constructeurs des différents équipements le constituant. Puis, pour simplifier au maximum cet aspect du montage, une interface LabView a donc été développée pour le pilotage du positionneur d'échantillon et du shutter.

Le positionneur trois axes assure le réglage de la hauteur de l'échantillon par rapport à la lentille de focalisation (axe Z) et le déplacement dans le plan focal selon les axes X et Y (Figure 29). Le temps d'ouverture du shutter est programmé pour correspondre au nombre de tirs laser désiré.

Ces deux équipements sont donc pilotés grâce à une interface LabView (Figure 34) réalisée lors des stages de Mrs Guillaume Deroin et Paul Freyssinges de Supélec et de l'Ecole Centrale Paris et de Mr Pierre Mariet de l'IUT d'Orsay. Cette interface permet aussi la réalisation de cartographies de déplacements selon les axes X et Y de l'échantillon de manière automatique et synchronisée avec l'ouverture/fermeture du shutter.

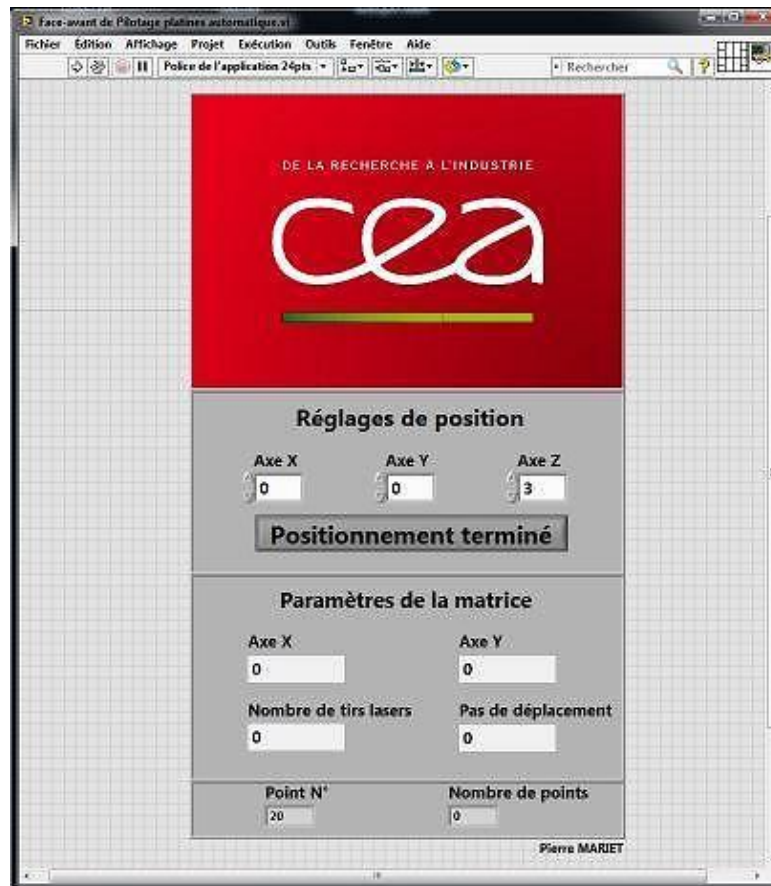


Figure 34 : Interface LabView pour le pilotage des platines de positionnement et du shutter.

III.7. Dossier de sécurité

Au cours de la conception du montage, une analyse de risques a été réalisée. Le principal risque identifié pour le montage LIBS-VUV est donc le risque laser (classe 4). La consigne est de ne pas avoir le faisceau laser à la hauteur des yeux et d'éviter au maximum les portions de faisceau verticales. La partie ablation laser du montage est donc conçue pour répondre à ces consignes. La table optique sur laquelle sont fixés le spectromètre et l'enceinte d'analyse est abaissée et le trajet optique du faisceau laser se situe donc presque entièrement dans un plan horizontal. La seule portion verticale se situe au niveau de l'entrée dans la chambre d'analyse et à l'intérieur de cette dernière. Un capotage de la portion horizontale du chemin optique est alors réalisé (boîte noire sur la Figure 18).

Suite à l'analyse de risques, un dossier de sécurité a été rédigé [155]. Celui-ci contient plusieurs chapitres comprenant une description générale, les objectifs, les principaux risques, la description des équipements ou encore les modes opératoires (réglage, expérience). Les acteurs de la sécurité sont identifiés et le local où est située l'expérience y est complètement décrit (issues de secours, fluides, installation électrique, etc.). Tous les autres risques ainsi que les moyens mis à disposition pour les gérer sont également listés dans ce dossier. Une analyse environnementale clôture le dossier de sécurité.

III.8. Cartes de contrôle

Dès le début de la thèse, la volonté d'avoir une stratégie de surveillance et une démarche qualité pour l'expérience LIBS-VUV s'est manifestée. Un moyen pour assurer cette surveillance a été de mettre en place des cartes de contrôle.

La construction et la mise en place de cartes de contrôle pour suivre la dérive éventuelle d'une valeur par rapport à des limites de référence est une pratique courante dans les laboratoires d'analyse et dans l'industrie. Ces cartes sont des outils très efficaces pour contrôler la qualité d'un processus ou d'une méthode analytique [156, 157]. De ce fait, elles permettent de détecter le moment où apparaît une anomalie pouvant engendrer un dysfonctionnement grâce à la mesure systématique d'une caractéristique du système. Ce sont des représentations graphiques où les valeurs des contrôles (mesurées à intervalle de temps régulier) sont reportées.

Au cours de mes trois années de thèse, j'ai pu mettre en place plusieurs cartes dans le but de suivre au cours du temps le fonctionnement nominal du dispositif expérimental. Pour cela, plusieurs paramètres clés sont choisis. Afin d'avoir une vue d'ensemble de l'expérience, le signal LIBS-VUV d'un échantillon de référence obtenu dans des conditions données est suivi pour donner une information sur le fonctionnement global. Les autres paramètres à suivre sont ceux qui auront potentiellement le plus fort impact sur le signal en cas de défaillance, comme par exemple, l'énergie du laser, la pression de l'enceinte et du spectromètre ou encore la température ambiante.

III.8.a. Description

Il existe deux types de carte de contrôle. La première est appelée « *carte de contrôle aux attributs* ». Les attributs sont des données ayant deux valeurs, par exemple, conforme/non conforme ou succès/échec. Cette carte est essentiellement utilisée pour suivre la qualité de la production par exemple dans l'industrie. La seconde est la « *carte de contrôle aux mesures* » ou carte de SHEWHART. Celle-ci s'applique alors à des valeurs mesurées [156]. C'est la carte de contrôle la plus connue et la plus simple à mettre en œuvre et à interpréter [158], et c'est précisément ce type de carte qui a été mis en place pour le montage LIBS-VUV.

L'établissement d'une carte de Shewhart se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, il faut la construire. Cette phase a pour but de définir la valeur cible et les limites hautes et basses. Pour cela, une série de mesures du paramètre à suivre est réalisée à intervalle de temps régulier. Cette série de mesures permet de définir la valeur moyenne autour de laquelle les valeurs mesurées doivent être distribuées de façon normale, ainsi que

les valeurs des limites de surveillance et de contrôle. Pour avoir une bonne estimation de ces valeurs, la série de mesures doit comporter 20 à 30 valeurs obtenues dans des conditions similaires. La moyenne et l'écart-type sont calculés et la moyenne représente alors la valeur cible de la valeur mesurée. Les limites supérieures et inférieures de surveillance se placent à $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ avec σ l'écart-type calculé et n le nombre d'observations dans la série de mesure. Dans ce cas, si la distribution des valeurs mesurées suit une loi normale, la probabilité que la valeur mesurée se place entre les limites hautes et basses de surveillance est de 95 %. De la même façon, les limites de contrôle se placent à $\pm 3\sigma/\sqrt{n}$ et 99,7 % des valeurs sont alors encadrées dans ces limites [156].

Dans un second temps, la carte de contrôle est utilisée. Lorsque la valeur mesurée se situe en dehors des limites de surveillance et/ou de contrôle, des actions doivent être menées pour comprendre la source de fluctuation anormale et la corriger afin de retrouver un système sous contrôle. Ces actions peuvent être de deux types : préventives ou correctives. Dans le cas où la limite de surveillance est dépassée mais pas celle de contrôle, l'action préventive est privilégiée. Dans le cas du montage LIBS-VUV, cela peut être un réglage des instruments ou une vérification de l'alignement laser et de collecte du signal. Dans le cas d'une valeur hors des limites de contrôle, l'action corrective est engagée et peut correspondre au changement ou à la maintenance d'un élément du montage.

Sur une carte de Shewhart, les observations sont indépendantes les unes des autres et par conséquent, cette carte ne permet de visualiser une dérive de la valeur moyenne qu'à long terme.

III.8.b. Carte de contrôle : signal LIBS d'un échantillon de référence

Pour construire une telle carte de contrôle, il faut d'abord choisir la grandeur à mesurer. Dans notre cas, il s'agit de réaliser des analyses de routine de la composition de pièces métallurgiques nucléaires. Par conséquent, l'échantillon de contrôle devra avoir une matrice et une concentration en analytes similaires aux échantillons à analyser. En effet, il est préférable d'avoir des conditions expérimentales pour la carte de contrôle les plus proches possible des conditions réelles d'analyse. La valeur à mesurer, caractéristique de la mesure LIBS, sera donc l'intensité des raies d'émission des analytes. Cependant, il n'a pas été possible pour ce développement analytique d'avoir un tel échantillon de contrôle. Le choix s'est donc porté sur un matériau de référence certifié en l'occurrence l'acier inoxydable SRM1155. Cette matrice a été choisie en raison de son spectre qui possède un très grand nombre de raies d'émission, comme celui obtenu sur des matrices nucléaires.

La construction de cette carte de contrôle ne pourra débuter que lorsque l'expérience sera optimisée et stabilisée. En attendant, l'échantillon de contrôle est tout de même analysé régulièrement pour suivre l'évolution de la phase d'optimisation du montage expérimental et pour identifier le moment à partir duquel l'expérience est stable.

Dans un premier temps, ce sont plusieurs raies d'émission de la matrice qui seront suivies puis dans un second temps, des raies d'émission d'un ou plusieurs analytes pourront être sélectionnées pour vérifier l'évolution du montage LIBS-VUV. Il est important de suivre une raie dans le VUV et une raie dans l'UV ou le visible, car le signal dans le VUV peut être affecté par des phénomènes particuliers, principalement liés à la qualité du vide dans la chambre d'analyse ou le spectromètre.

La Figure 35 présente le signal net des raies du Fer à 249,32 nm et à 139,21 nm en fonction du temps. Chaque point est la valeur moyenne de 5 répliques et les barres d'erreur sont choisies égales à ± 1 écart-type. Le nombre de tirs laser est fixé à 50 tirs et le temps d'exposition de la caméra CCD est de 10 μ s. Le facteur de conversion est de 0,14 coups/e⁻ jusqu'au Jour 25 puis il est augmenté à 0,96 coups/e⁻. La même allure est observée pour les autres éléments et longueurs d'onde (Fe 178,68 nm ; Ni 182,31 nm et Cr 318,07 nm). La Figure 36 donne, quant à elle, la pression de l'enceinte d'analyse et l'énergie par impulsion lors des mesures. L'énergie de l'impulsion laser a été augmentée à partir du Jour 23 et la pression de l'enceinte a été stabilisée à partir du Jour 28 (par ajustement de la vanne papillon isolant la chambre d'analyse du groupe de pompage) afin d'être en adéquation avec les conditions expérimentales de routine (10^{-3} mbar).

La phase d'optimisation du montage expérimental a engendré différentes augmentations du signal dues par exemple à des ajustements des paramètres de la caméra CCD comme le nombre de pixels lus (Jour 5) et le facteur de conversion (Jour 25). La dérive du signal à partir du Jour 25 est sans doute due à un dérèglement minime du miroir de collecte causé par les vibrations de la pompe turbo-moléculaire lors de son démarrage et de son arrêt. Le réglage de ce miroir est le point délicat du montage expérimental et il est donc difficile d'obtenir une position optimale de manière reproductible malgré les procédures de réglage employées (paragraphe III.5.a). Le signal LIBS-VUV se stabilise sur les quelques derniers points du relevé (à partir du Jour 30). Si cette tendance se poursuit sur au moins 20 points, la carte de contrôle pourra alors être construite à partir de ces seuls points.

Lorsque la carte sera utilisée, des actions préventives et correctives seront mises en place en cas de franchissement des limites de surveillance et de contrôle. La première action préventive sera de vérifier les autres cartes (paragraphe III.8.c et III.8.d) et d'appliquer les actions liées à ces cartes si un problème est effectivement détecté. Les autres actions préventives peuvent être la vérification de l'alignement du faisceau laser et du système de collecte ou des paramètres de la caméra CCD. Les actions correctives concerneront essentiellement le changement d'un élément du montage (par exemple celui d'un composant optique) ou une maintenance.

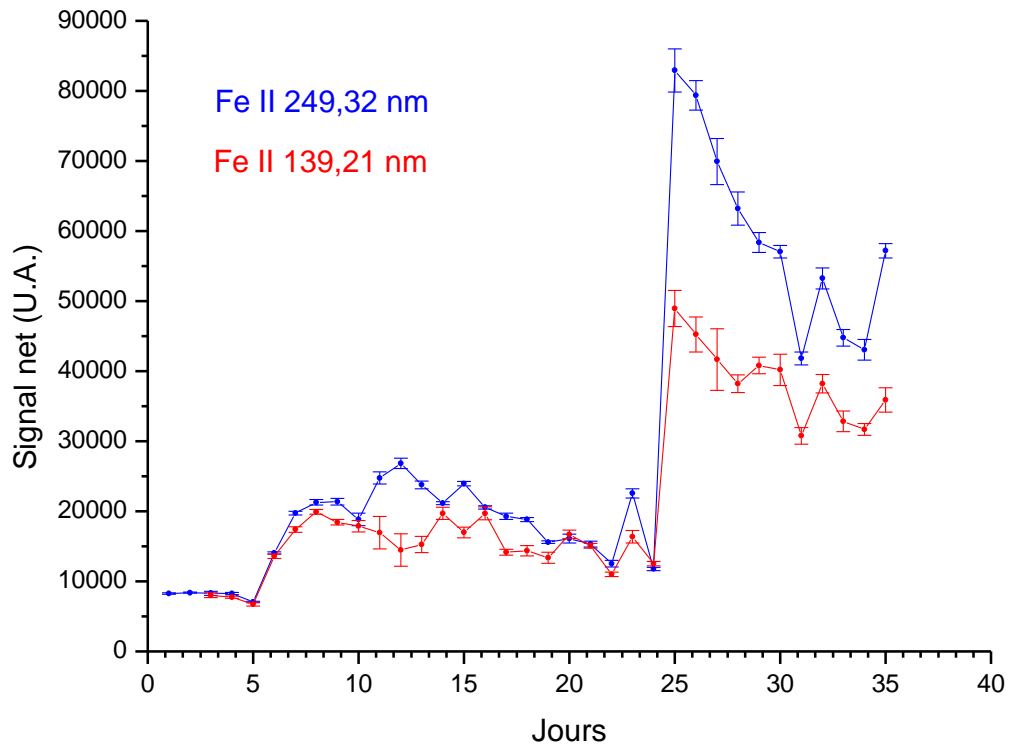


Figure 35 : Relevé au cours du temps du signal LIBS d'un matériau de référence certifié. La référence de l'étalon est SRM1155 (acier inoxydable) et les raies choisies sont celles du Fe II à 249,32 nm et à 139,21 nm. Chaque point est la valeur moyenne de 5 répliques et les barres d'erreurs correspondent à ± 1 écart-type.

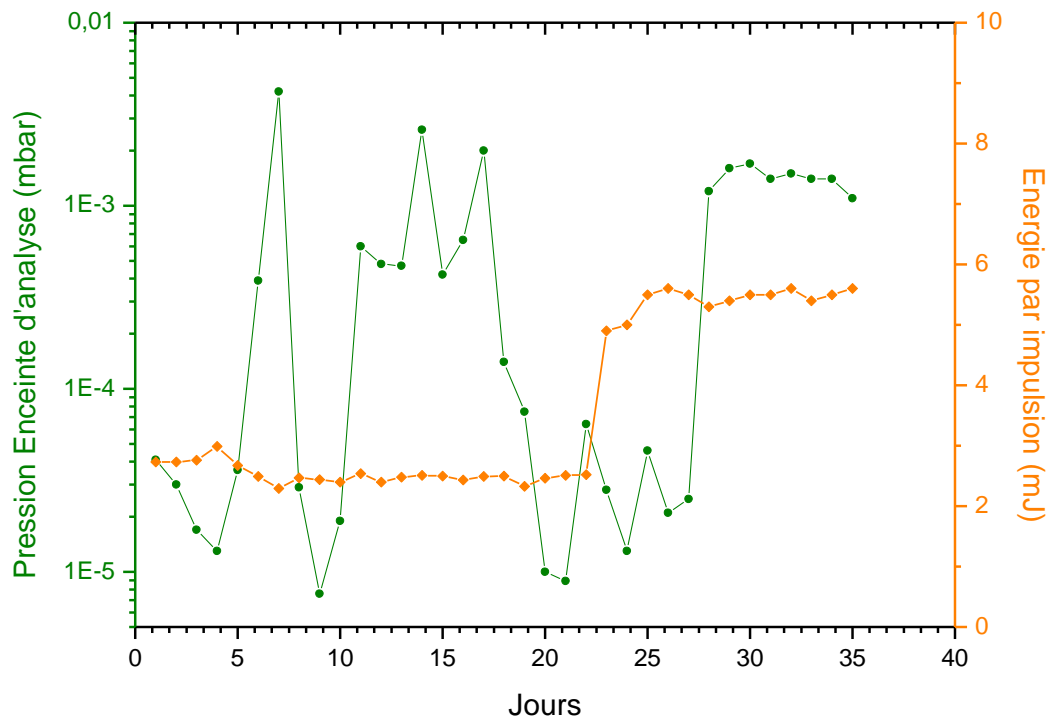


Figure 36 : Relevé au cours du temps de la pression de l'enceinte d'analyse (en vert) et de l'énergie par impulsion (en orange) lors des mesures pour le suivi du signal LIBS (Figure 35).

III.8.c. Carte de contrôle : énergie du laser

La première carte de contrôle mise en service au cours de ces travaux de thèse concerne l'énergie du faisceau laser. Cette donnée est suivie avec intérêt car c'est principalement l'énergie du laser qui détermine la quantité de matière ablatée et donc l'intensité du signal LIBS. Lorsqu'un utilisateur LIBS remarque une baisse d'intensité significative du signal analytique, la première chose qu'il doit donc vérifier est l'énergie en sortie du laser. S'il n'y a pas eu (ou peu eu) de relevés antérieurs pour comparer, il est alors difficile de remettre en cause cet équipement et son réglage.

L'énergie est donc mesurée avant chaque utilisation du laser. Sur la Figure 37, une première série de mesures comprenant 20 points (de distribution normale), en bleu clair, a servi à construire la carte et donc à définir la valeur moyenne et les limites de surveillance et de contrôle. Les trois séries de points suivants correspondent à un relevé d'énergie en utilisation normale du laser. Le code couleur est lié aux différentes lampes flashes utilisées dans le laser au cours du temps. Chaque point est une moyenne de 500 tirs laser.

Pour cette carte de contrôle, les actions préventives appliquées lors du dépassement des limites de surveillance correspondent au réglage de la climatisation suite à une vérification de la température de la salle d'expérience ou au réglage de la tension du cristal 4ω . Les actions correctives sont, quant à elles, le changement de la lampe flash ou des cristaux non linéaires (principalement pour la génération UV), ou bien, une maintenance par le constructeur.

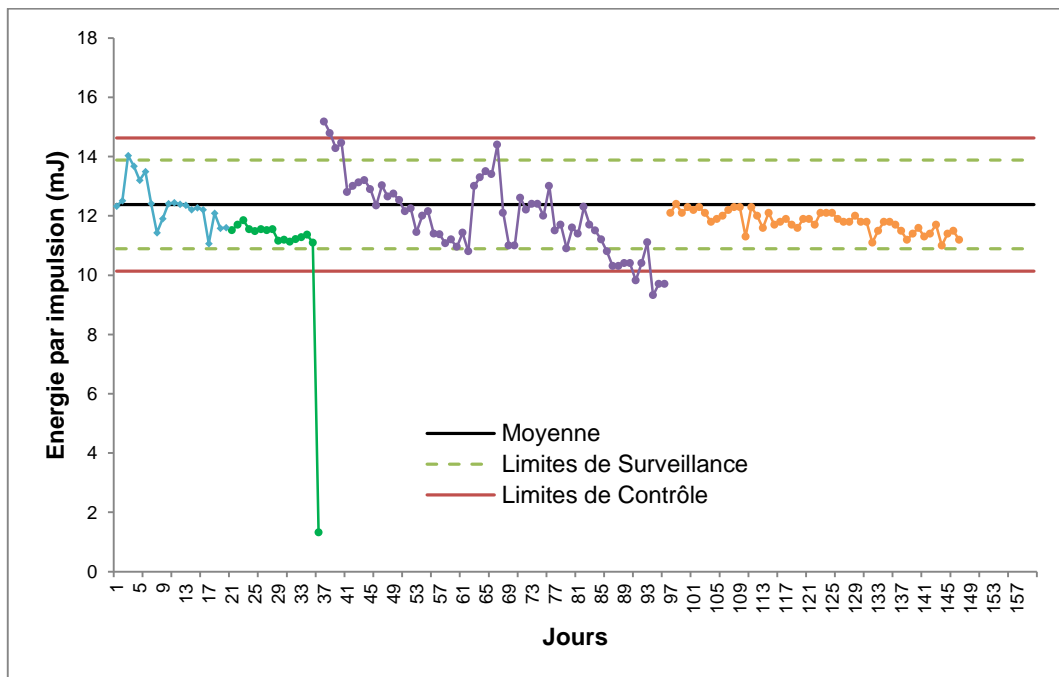


Figure 37 : Carte de contrôle de l'énergie par impulsion du laser BRIO.

Nous pouvons voir sur la Figure 37 une dérive des valeurs mesurées plus ou moins importante au cours du temps. Ceci est principalement dû au vieillissement naturel de la lampe flash et des cristaux et optiques des étages non linéaires du laser, d'où la nécessité de suivre le paramètre "énergie par impulsion" du faisceau laser quotidiennement. Ce paramètre est également suivi en fonction du nombre de tirs laser (Figure 38) pour ainsi

déterminer la durée de vie optimale de la lampe flash et des cristaux non linéaires. Les lampes flashes ont une durée de vie typique de quelques 10^7 tirs laser.

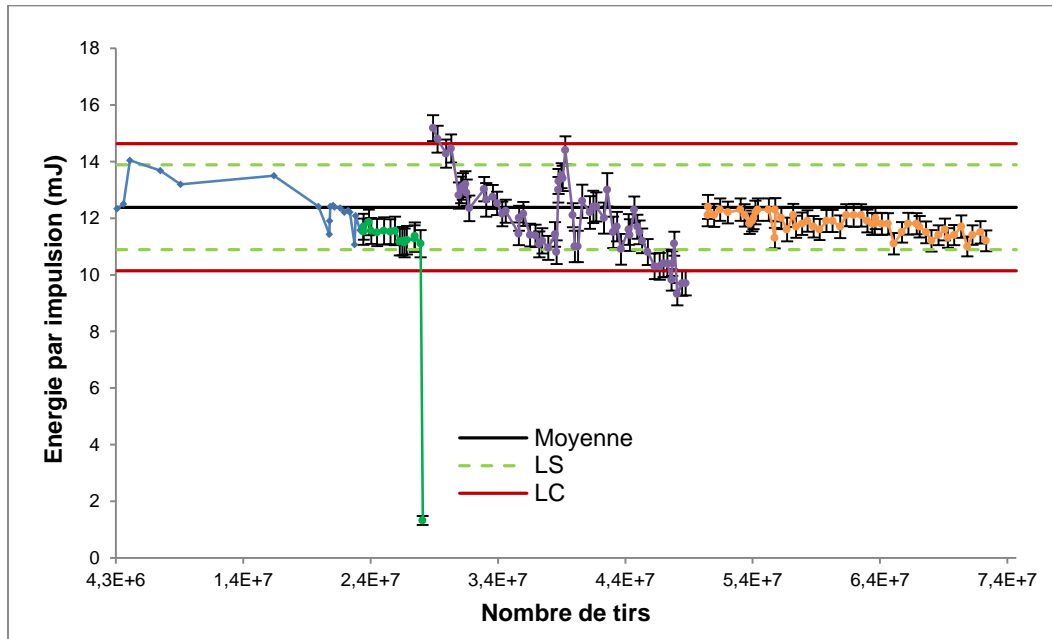


Figure 38 : Carte de contrôle donnant l'énergie par impulsion du laser BRIO en fonction du nombre de tirs. LS : limites de surveillance ; LC : limites de contrôle. Chaque point est une moyenne de 500 tirs laser et les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type.

III.8.d. Carte de suivi : température ambiante et pression du spectromètre

Un autre type de carte est mis en service. Il s'agit d'une carte de suivi de la stabilité de certains paramètres au cours d'une journée d'utilisation du montage expérimental. Cette carte ne possède pas de limites de surveillance ni de contrôle et deux mesures par jour sont effectuées (avant et après utilisation). C'est une carte de suivi technique non conventionnelle mais qui pourra devenir par la suite une carte de contrôle à part entière.

Les paramètres d'intérêt sont la température ambiante de la salle d'expérience et la pression du spectromètre VUV (Figure 39). En effet, une variation de température importante dans le laboratoire a une influence directe sur les performances de la source laser, celle-ci devenant instable (déréglage de la tension du cristal 4ω) avec une perte d'énergie plus ou moins significative. Les pompes à vide sont une source de chaleur conséquente lorsqu'elles sont toutes en fonctionnement, c'est pourquoi la salle d'expérience est climatisée. La carte de suivi permet de régler la consigne de température du climatiseur de façon à avoir une température ambiante stable comprise entre 21°C et 24°C .

Le suivi de la pression du spectromètre VUV permet de savoir à quel moment la pression est stable après une remise à l'air de l'équipement mais aussi de détecter d'éventuelles fuites surtout au niveau de la fenêtre en MgF_2 située entre le spectromètre VUV et l'enceinte d'analyse (points situés autour de la date du 06/04/2014).

Cette carte pourra aussi servir à discriminer ces deux paramètres en cas de problème détecté avec les deux cartes de contrôle : "signal LIBS-VUV" et "énergie du laser".

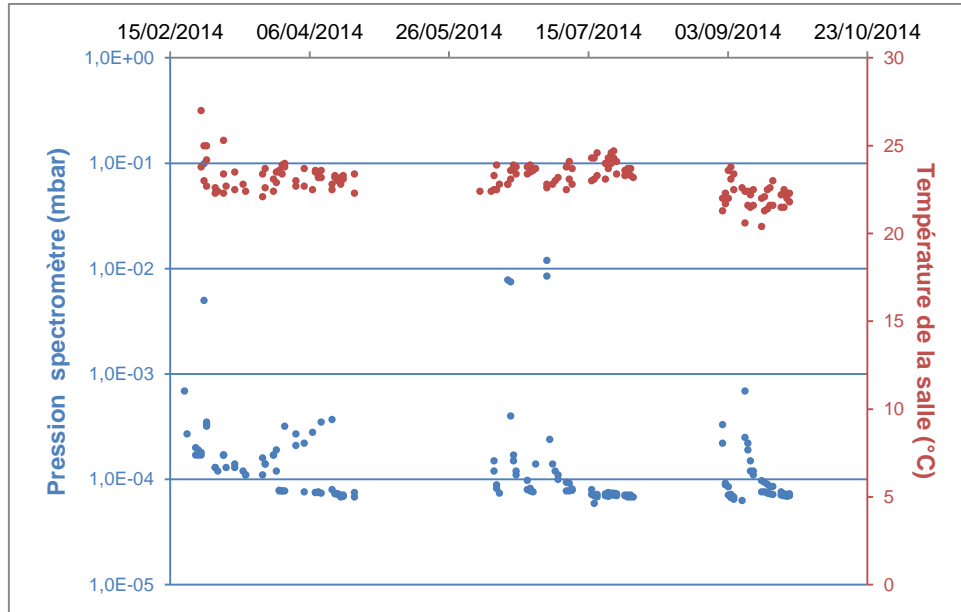


Figure 39 : Carte de suivi de la pression du spectromètre VUV (points bleus) et de la température ambiante de la salle (points rouges).

III.9. Conclusion

Le montage expérimental mis en place pendant ces travaux de thèse est relativement simple mais imposant. Par rapport à un montage LIBS classique, ce montage nécessite de travailler avec une enceinte et un spectromètre optique adaptés au vide pour permettre une utilisation dans le domaine Vacuum UltraViolet. Le point critique de cet ensemble expérimental est le réglage du miroir de collecte du signal lumineux issu du plasma car il influe directement sur la zone du plasma observée par le système de détection et sur la quantité de photons envoyés vers le spectromètre VUV, et donc sur l'intensité du signal. De plus ce réglage ne semble pas très robuste. Le pilotage des différents équipements est en partie assuré par un programme LabView en plus des logiciels des fournisseurs.

Une analyse de risques et un dossier de sécurité ont été réalisés au cours de la conception et du montage de l'expérience LIBS-VUV.

Une démarche qualité est également intégrée à l'utilisation du montage LIBS-VUV notamment au travers de cartes de contrôle et de suivi. Ces cartes permettent de s'assurer du fonctionnement nominal du montage expérimental et de détecter les anomalies éventuelles. Ces défaillances peuvent ensuite être éliminées par des actions préventives et correctives.

Après la conception vient normalement l'optimisation et la détermination des performances du montage expérimental pour l'analyse de matériaux nucléaires solides. Mais avant d'analyser ce type de matériau, il est d'abord préférable de travailler sur des matériaux de substitution. Le chapitre suivant est donc dédié à la détermination de matériaux simulant les matériaux nucléaires pour la LIBS-VUV.

Chapitre IV

Détermination de matériaux simulant des matériaux nucléaires pour la LIBS-VUV

IV.1. Introduction

La démarche mise en place pour l'analyse quantitative de matériaux nucléaires débute avec la détermination des matériaux simulant les matrices nucléaires d'intérêt, l'uranium et le plutonium. En effet, il est très contraignant de faire le travail de développement directement sur de tels matériaux en raison du nécessaire confinement des échantillons. La solution consiste donc à employer des matériaux de substitution.

Habituellement, c'est le cérium, qui fait partie de la série des lanthanides, qui est choisi pour simuler chimiquement le plutonium et l'uranium. Ce choix est dû à ses états d'oxydation et donc à son comportement chimique en présence des autres éléments.

Cependant, la LIBS repose sur l'interaction laser-matière plutôt que sur le comportement chimique du matériau. Il est donc plus judicieux de trouver des matériaux de substitution ayant un comportement similaire aux matériaux nucléaires du point de vue de l'ablation laser.

C'est l'objectif de ce chapitre, qui décrit dans un premier temps la caractérisation complète de l'ablation laser d'un échantillon métallique de cuivre pur, celle-ci comprenant une étude de la morphologie des cratères d'ablation et une étude de l'influence du nombre de tirs laser et de l'énergie par impulsion sur les caractéristiques des cratères. Les résultats obtenus lors de ces études permettent ainsi de définir l'efficacité d'ablation du métal. Celle-ci est alors mesurée pour différents métaux, puis un modèle est proposé pour la détermination de matériaux de substitution.

IV.2. Influence de la température du plasma et de la masse ablatée sur le signal analytique

Selon l'équation de Boltzmann (Eq. 3) présentée au Chapitre II, pour une raie d'émission donnée, le signal LIBS est proportionnel à la population d'atomes dans le niveau d'énergie supérieur. Ce signal analytique dépend de deux paramètres fondamentaux : le nombre

d'atomes libres dans le plasma, supposé être proportionnel au nombre d'atomes ablatés, et la température du plasma [159, 99].

Le premier paramètre est lié à l'échantillonnage du matériau par ablation laser tandis que le second est lié à l'excitation de la matière ablatée. La particularité de la technique LIBS est que ces deux processus sont simultanés et antagonistes. En effet, une certaine quantité d'énergie est utilisée pour l'ablation laser et la vaporisation de la matière ablatée. L'énergie restante est quant à elle utilisée pour chauffer le plasma par Bremsstrahlung inverse. Le transfert d'énergie par collisions électrons-atomes entraîne l'excitation et l'ionisation des atomes du plasma. Par conséquent, la proportion d'énergie utilisée pour l'ablation n'est pas disponible pour le chauffage du plasma et vice versa. De plus, la répartition de l'énergie entre ces deux phénomènes dépend d'une manière complexe des caractéristiques du faisceau laser à la surface du matériau (longueur d'onde, éclairement, ouverture numérique ou distribution spatiale de l'intensité) [160, 161] et des propriétés physico-chimiques et thermo-physiques du matériau [162, 163, 164, 165], incluant aussi les propriétés de surface (rugosité, porosité, gradient de concentration).

La répartition de l'énergie a été étudiée de façon théorique par différents auteurs. Ainsi, dans le cas de l'ablation nanoseconde du cuivre, Bleiner et al. ont trouvé une absorption de l'énergie laser par le plasma de 48 %, pour un éclairement de 1 GW.cm^{-2} à 266 nm [166]. Clair et al. ont quant à eux trouvé une absorption d'environ 75 % à $\approx 2 \text{ GW.cm}^{-2}$ et à 532 nm [167]. Finalement, dans une étude récente, Autrique et al. ont estimé à 70 % l'absorption par le plasma, pour un laser à 532 nm et un éclairement de $1,7 \text{ GW.cm}^{-2}$. Les résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions confirment la validité de leur modèle [168].

Ces différents résultats, issus de la modélisation, révèlent que l'absorption par le plasma est déjà élevée pour un éclairement significativement plus faible que ceux généralement utilisés en LIBS. Dès 1 GW.cm^{-2} , il y a un très fort couplage entre l'ablation laser et le chauffage du plasma. Pour un éclairement supérieur, l'absorption des photons laser peut même atteindre 100 % : on parle alors d'écrantage de la surface par le plasma. Dans ces conditions, le faisceau laser n'atteint plus l'échantillon. Il ne contribue plus à l'ablation mais uniquement au chauffage du plasma.

De plus, pour une application donnée, l'optimisation des conditions expérimentales est difficile car nous ne connaissons pas l'optimum entre ces deux phénomènes, ablation et chauffage, d'un point de vue analytique. Toutefois, le signal LIBS est d'autant plus intense que la masse ablatée et la température du plasma sont élevées. Cependant, l'épaisseur optique du plasma dépend de sa densité et de sa distribution en température ce qui peut induire un effet d'auto-absorption limitant la linéarité des courbes d'étalonnage (paragraphe [II.2.d.iv](#)).

Plusieurs éléments nous amènent à étudier en priorité l'ablation laser plutôt que la caractérisation du plasma. En effet, Chaléard et al. et Gornushkin et al. ont montré que les effets de matrice sont très bien corrigés par normalisation du signal LIBS par la masse ablatée [169, 170]. De la même manière, plusieurs études ont également révélé une diminution significative des effets de matrice par normalisation du signal par l'intensité d'une raie d'un élément majeur de la matrice, ce qui revient à une correction par la masse ablatée [171, 172]. Finalement, d'autres études ont aussi montré que l'évolution du signal LIBS est quasiment linéaire en fonction de l'énergie par impulsion (ou la fluence), au moins dans une

certaine gamme [162, 173, 174, 149]. Comme l'intensité de la raie d'émission dépend linéairement de la masse ablatée et non linéairement de la température du plasma (équation de Boltzmann), nous pouvons supposer que, dans une certaine gamme d'énergie, l'influence des variations de la température est négligeable comparée à celle des variations de la masse ablatée. Par conséquent, ces études suggèrent que le processus d'ablation laser joue un rôle prédominant par rapport aux processus de chauffage du plasma dans les variations du signal LIBS.

De plus, d'un point de vue pratique, l'utilisateur LIBS peut seulement imposer les paramètres laser et de focalisation du faisceau pour contrôler la mesure analytique. En ce qui concerne les paramètres de détection (porte et délai d'acquisition), ils sont plutôt dictés par l'état initial du plasma et par sa dynamique, et ils sont couramment optimisés selon un critère analytique, par exemple, le rapport signal sur fond. Ainsi, Cheung et al. ont montré au cours de leur étude sur différents métaux que maximiser ce rapport signal sur fond revenait à se ramener à une température du plasma d'environ 0,5 eV (~ 6000 K) [175]. D'autres auteurs ont également obtenu une température du même ordre de grandeur après optimisation des paramètres de détection [176, 177, 178]. Si nous utilisons toujours les mêmes conditions optimales de détection, nous pouvons donc supposer que la température du plasma varie peu d'un matériau à l'autre.

Il est donc justifié de chercher à contrôler l'ablation laser en tant que telle et de considérer que l'influence de la température du plasma sur le signal est plutôt du deuxième ordre.

IV.3. Caractérisation expérimentale de l'ablation laser du cuivre

La caractérisation complète de l'ablation laser est réalisée sur le montage expérimental LIBS-VUV sans utiliser le système de détection. Un échantillon de cuivre pur est choisi pour cette étude car la littérature sur ce matériau est abondante et il sera donc possible de comparer nos résultats avec ceux issus d'autres études. Les résultats présentés dans cette section ont également fait l'objet d'une publication [146].

IV.3.a. Conditions opératoires

L'ablation laser est effectuée dans l'air à pression atmosphérique et dans le vide à 10^{-4} mbar. L'influence de ces deux pressions est étudiée pour permettre une comparaison des phénomènes observés dans ces deux environnements. La variation de l'énergie par impulsion sur la surface de l'échantillon est comprise entre 26 μ J et 7 mJ, ce qui correspond à un éclairement compris entre 0,35 et 96 GW.cm⁻². L'énergie maximale a été fixée à 70 % de l'énergie nominale du laser pour compenser une éventuelle dérive pendant les expériences. L'ablation est réalisée avec un nombre de tirs laser allant de 10 à 500 tirs par cratère. La surface de l'échantillon est polie avant les expériences et quatre cratères sont créés pour chaque énergie et chaque nombre de tirs.

La profondeur, le diamètre et le volume des cratères sont mesurés à l'aide d'un profilomètre interférométrique en lumière blanche (Bruker, ContourGT1) équipé d'un objectif $\times 20$ ayant une résolution latérale de 0,67 μ m et une résolution en profondeur inférieure au

nanomètre. Un Microscope Electronique à Balayage (MEB FEG ³² (JEOL, 7000F)) est également utilisé pour étudier la morphologie des cratères.

IV.3.b. Morphologie des cratères d'ablation

IV.3.b.i. Imagerie par Microscopie Electronique à Balayage

Les images MEB des cratères obtenus à 25 GW.cm^{-2} et 75 GW.cm^{-2} sont présentées sur la Figure 40 pour un tir laser dans l'air à un bar et dans le vide. Nous avons vu au chapitre précédent que le diamètre du faisceau laser dans le plan focal est d'environ $43 \mu\text{m}$ à 13,5 % de l'intensité maximale (paragraphe III.3.b). Ce diamètre est représenté par le cercle en pointillés noirs sur les images.

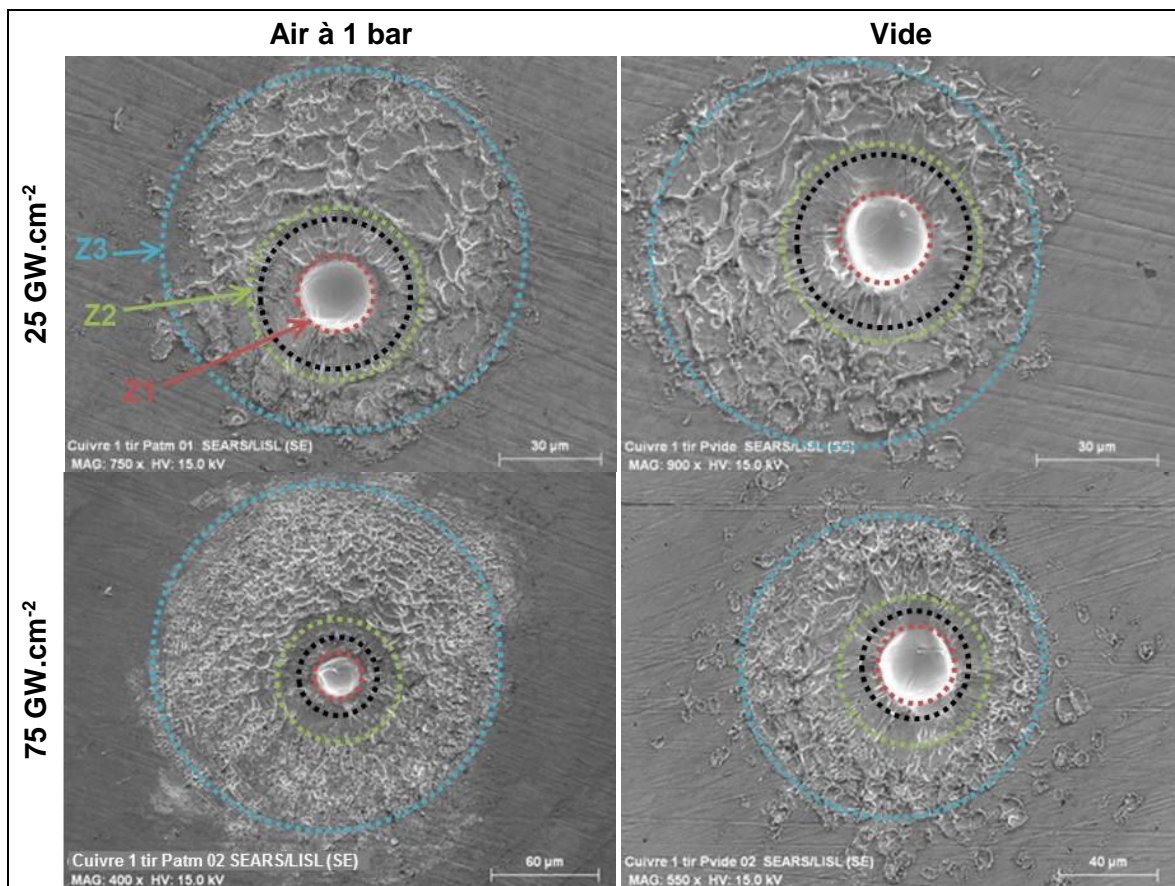


Figure 40 : Images MEB de cratères faits sur un échantillon de cuivre pur dans l'air à 1 bar et dans le vide en 1 tir laser à 25 et 75 GW.cm^{-2} . Le cercle noir en pointillés correspond au diamètre du faisceau laser dans le plan focal ($43 \mu\text{m}$). Les trois zones définies dans le texte sont également indiquées. Attention les échelles et l'orientation de l'image par rapport au faisceau laser ne sont pas les mêmes pour toutes les images.

L'ablation laser nanoseconde est thermique et compte tenu de la distance de Rayleigh du faisceau focalisé ($2,1 \text{ mm}$), la géométrie de l'interaction laser-matière peut être vue ici comme un piston sur la surface qui fait fondre puis vaporise la cible. Nous pouvons voir sur les images MEB que trois zones associées aux différents processus d'ablation laser peuvent être définies. Leurs diamètres sont mesurés et les valeurs sont réunies dans le Tableau 11.

³² FEG : canon à effet de champ (*Field Emission Gun*).

Le fond du cratère (zone 1, en rouge) a une structure lisse. Cette zone subit le plus fort chauffage par le laser et peut être vue comme un réservoir de matière fondue, puis de matière vaporisée, qui alimente le plasma.

La zone suivante (zone 2, en vert) a une structure radiale correspondant à l'éjection de la matière fondue venant de la zone 1. Cette éjection est due à la pression de recul induit par l'expansion du plasma. Son diamètre est proche de celui du cratère mesuré par le profilomètre. A 25 GW.cm^{-2} , le diamètre de cette zone est très proche du diamètre du faisceau laser.

La troisième zone (zone 3, en bleu) a une structure concentrique avec un diamètre approximativement égal à deux fois celui de la zone 2. Nous pouvons également voir sur ces images que les zones 2 et 3 sont asymétriques par rapport au centre et cette observation est reproductible. Ceci est dû au profil spatial du faisceau laser qui est légèrement asymétrique.

	25 GW.cm^{-2}		75 GW.cm^{-2}	
	Air 1 bar	Vide	Air 1 bar	Vide
Ø Z1	22 μm	23 μm	26 μm	31 μm
Ø Z2	50 μm	49 μm	68 μm	59 μm
Ø Z3	104 μm	96 μm	191 μm	121 μm

Tableau 11 : Diamètres des zones 1, 2 et 3 (Figure 40) obtenus pour des cratères d'un tir laser à 25 et 75 GW.cm^{-2} , dans l'air à 1 bar et dans le vide.

Le Tableau 11 montre que la pression ambiante n'a pas d'influence significative sur la morphologie des cratères obtenus à 25 GW.cm^{-2} . Cela signifie que la répartition d'énergie laser entre l'ablation et le chauffage du plasma est la même pour les deux pressions et plaide en faveur d'une absence d'écrantage plasma, même à pression atmosphérique. D'un autre côté, à 75 GW.cm^{-2} , la zone 3 est clairement plus grande dans l'air à 1 bar que dans le vide. Cette zone affectée thermiquement semble trop petite pour être attribuée à l'interaction plasma-surface. Elle est sans doute due aux ailes du faisceau laser pour lesquelles l'éclairement local est assez élevé pour induire des dommages thermiques à l'échantillon (paragraphe III.3).

Ce tableau donne également des informations sur l'effet de l'éclairement sur les différents diamètres. Dans l'ensemble, ils augmentent légèrement avec l'éclairement. Dans l'air, la zone 3 est significativement plus grande à 75 GW.cm^{-2} qu'à 25 GW.cm^{-2} . Ce fait est dû à un phénomène d'écrantage à fort éclairement qui peut augmenter la température de ce plasma [179]. De plus, cette augmentation du diamètre peut être aussi due à l'élargissement du diamètre du faisceau laser au-dessus du seuil d'ablation quand l'éclairement augmente.

IV.3.b.ii. Profilométrie optique

La Figure 41 montre les profils de cratères obtenus après 10 tirs laser cumulés dans le vide et pour six éclairements différents (0,35 ; 1 ; 4,7 ; 11,7 ; 24,7 et $97,2 \text{ GW.cm}^{-2}$) mesurés grâce au profilomètre optique. Le profil mesuré du faisceau laser (profil horizontal de la Figure 23) est superposé à chaque profil de cratère.

Nous pouvons voir que le profil de cratère est plus étroit que celui du faisceau laser aux faibles éclairements. Pour cette gamme d'éclairement, seule une fraction de l'énergie laser totale est employée pour l'ablation étant donné l'écart faible entre le maximum du profil

d'intensité du faisceau laser et le seuil d'ablation. Puis le profil de cratère s'élargit au fur et à mesure avec l'éclairement.

A éclairement moyen, les deux profils sont fortement similaires : la forme du cratère est donc très proche de celle du profil du faisceau laser ; par conséquent, aucun effet d'écrantage plasma n'est observé. Ceci est cohérent avec la comparaison des images MEB à $25 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, dans l'air et dans le vide. Ainsi, pour ces éclairements, nous pouvons dire que le laser contrôle complètement l'interaction avec le matériau.

A $97,2 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, le profil du cratère est clairement plus large que le profil du faisceau laser. Cette observation renforce l'hypothèse que l'ablation laser se produit dès que l'éclairement est supérieur à un certain seuil dépendant du matériau, de la longueur d'onde du laser, du profil temporel et des conditions de focalisation [180, 181]. C'est pourquoi le diamètre réel du faisceau laser qui contribue à l'ablation augmente avec l'éclairement. De plus, le fait que le rapport d'aspect du cratère (profondeur/diamètre) soit significativement plus faible que celui du faisceau montre que l'efficacité d'ablation est limitée au centre du cratère, signe d'un écrantage de la surface par le plasma dense à fort éclairement.

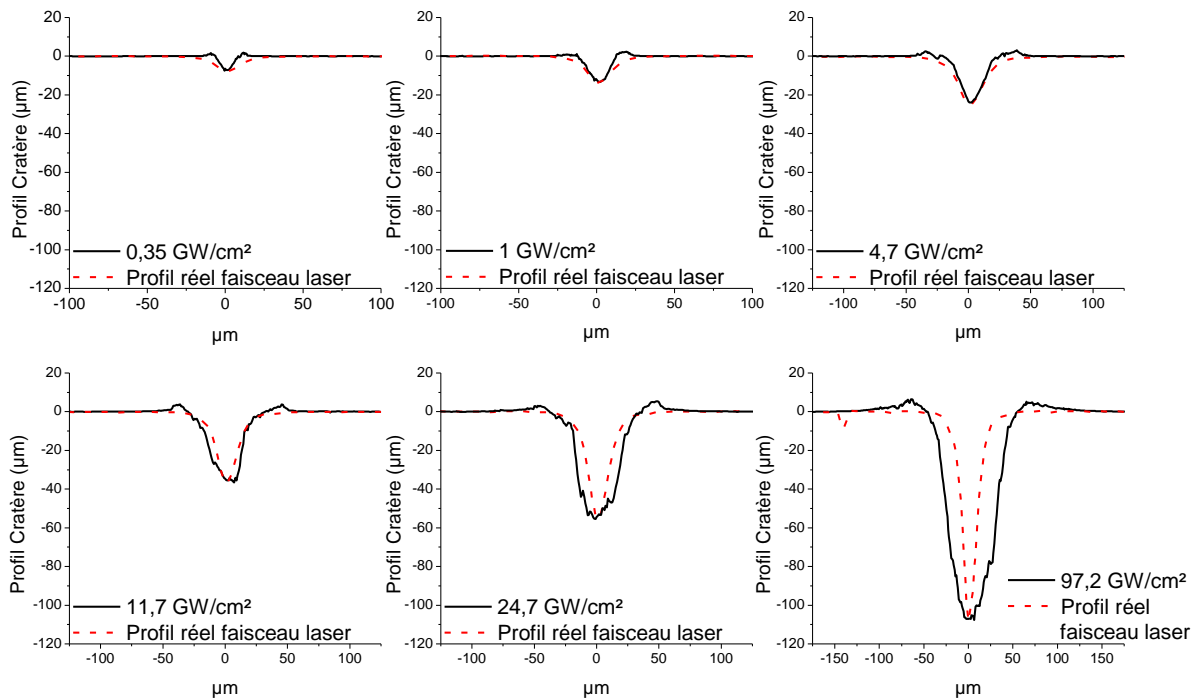


Figure 41 : Profils de cratères (en noir) et du faisceau laser (en pointillés rouges) à différents éclairements pour 10 tirs laser cumulés et dans le vide. L'amplitude du profil du faisceau laser est normalisée à la profondeur du cratère.

Pour résumer, nos observations sont compatibles avec celles de la littérature [179, 100, 152] sur les différents phénomènes rencontrés lors de l'ablation laser :

- 1) A éclairement modéré, la morphologie du cratère, et donc la masse ablatée, est principalement due à la distribution d'énergie du faisceau laser à la surface de l'échantillon ;
- 2) A éclairement modéré, aucune différence significative n'est détectée entre les cratères créés à pression atmosphérique et ceux obtenus dans le vide, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une absence d'écrantage plasma dans ce régime ;

- 3) A pression atmosphérique et à éclairement élevé, l'écrantage plasma intervient dans le processus d'ablation.

D'un point de vue analytique, le meilleur contrôle de la masse ablatée est favorisé par un régime d'éclairement modéré. L'ablation laser est alors induite par les propriétés du laser et du système de focalisation, que l'utilisateur peut totalement contrôler. Les effets incontrôlés de l'interaction laser-plasma (où une absorption par le plasma très élevée peut produire un écrantage plasma) peuvent ainsi être minimisés.

IV.3.c. Relation entre le nombre de tirs laser et le volume ablaté

La Figure 42 présente le volume du cratère en fonction du nombre de tirs laser pour différentes énergies par impulsion entre 26 μJ et 4,2 mJ (éclairement compris entre 0,36 et 58 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans l'air à pression atmosphérique.

Pour chaque énergie et en-deçà de 50 tirs laser, les données montrent une augmentation approximativement linéaire du volume ablaté avec le nombre de tirs. Cela indique que le taux d'ablation ($\mu\text{m}^3/\text{impulsion}$) reste globalement constant dans cette gamme d'énergie : les modifications de la surface et la variation du rapport d'aspect (profondeur/diamètre) du cratère induites par les tirs successifs semblent avoir une influence négligeable.

Au-delà de 50 tirs laser, le volume de cratère augmente plus lentement indiquant une modification du taux d'ablation. Plusieurs mécanismes, déjà mentionnés dans la littérature [181], peuvent être impliqués pour expliquer cette observation. Comme le cratère devient plus profond, le plasma se forme au fond de celui-ci et peut être alors significativement confiné à l'intérieur, modifiant ainsi son expansion, sa température et sa densité électronique. Cela peut induire une augmentation de l'absorption du laser par le plasma et une perturbation de la propagation du faisceau laser vers la surface de l'échantillon. De plus, il est possible qu'une certaine quantité de matière ablatée ne puisse pas être éjectée du fond du cratère ou qu'elle se condense sur les parois plus froides du cratère. Tous ces phénomènes sont donc susceptibles de limiter le volume ablaté.

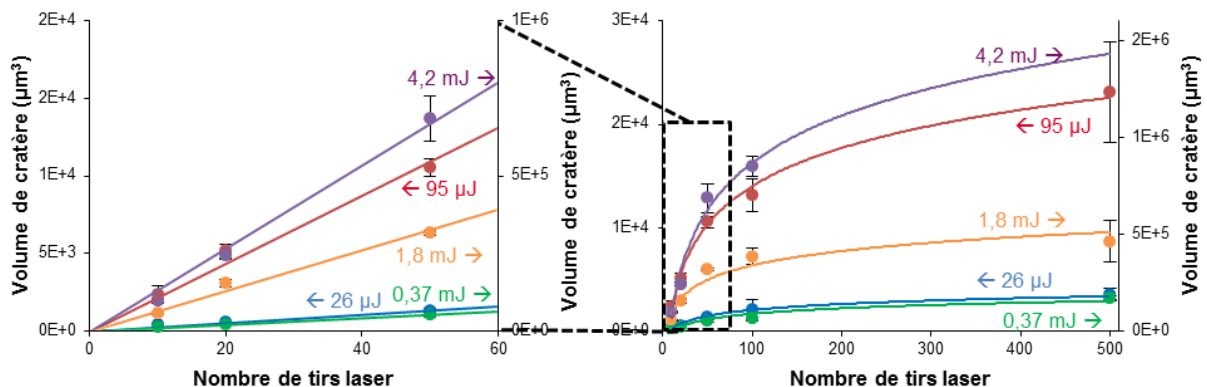


Figure 42 : Volume de cratère dans l'air à un bar en fonction du nombre de tirs laser pour 26 μJ , 95 μJ , 0,37 mJ, 1,8 mJ et 4,2 mJ. L'échelle de gauche est destinée aux énergies 26 μJ et 95 μJ et l'échelle de droite aux énergies 0,37 mJ, 1,8 mJ et 4,2 mJ. Les barres d'erreur représentent ± 2 écart-types.

Etant données les modifications de la surface induites par l'accumulation des tirs laser (rugosité, porosité, gradients de concentration...), l'étude des processus de l'ablation laser est en principe plus simple quand elle est réalisée sur des cratères créés en un seul tir. Cependant, la linéarité observée sur la Figure 42 pour les données en dessous de 50 tirs montre que, dans nos conditions expérimentales, le taux d'ablation reste inchangé. Nous pouvons donc supposer que les phénomènes physiques sont les mêmes entre 1 et 50 tirs cumulés.

Par conséquent, dans les sections suivantes, le nombre de tirs cumulés est fixé à 10 tirs dans le but d'améliorer la précision sur la mesure des cratères par rapport aux cratères obtenus avec une seule impulsion laser.

IV.3.d. Relation entre l'énergie par impulsion et les caractéristiques du cratère d'ablation

IV.3.d.i. Volume de cratère

La Figure 43 montre le volume de cratère en fonction de l'énergie par impulsion, dans l'air à pression atmosphérique et dans le vide et pour 10 tirs laser cumulés. La gamme d'énergie est étendue jusqu'à 7 mJ (96 GW.cm⁻²) de sorte que près de trois décades sont couvertes.

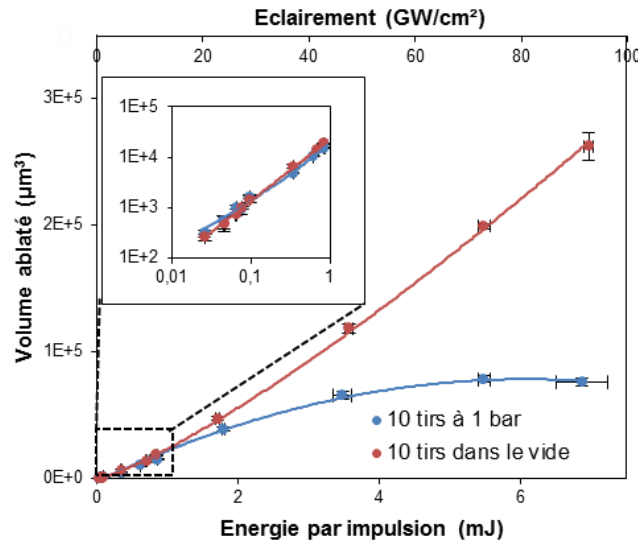


Figure 43 : Volume ablaté en fonction de l'énergie par impulsion et de l'éclairement pour 10 tirs cumulés, dans l'air à 1 bar (en bleu) et dans le vide (en rouge) d'un échantillon de cuivre pur. Les barres d'erreur représentent ± 1 écart-type. L'échelle de l'insert est logarithmique.

Dans le vide, une augmentation monotone du volume est observée. Elle est remarquablement ajustée sur toute la gamme étudiée par une loi de puissance :

$$V_{\text{cratère}} \propto E^{1,24 \pm 0,02}$$

A 1 bar et aux faibles énergies (jusqu'à 0,1 mJ), le volume ablaté est très similaire à celui mesuré dans le vide. En-dessous d'environ 3 mJ (40 GW.cm⁻²), le volume suit également une loi de puissance avec :

$$V_{\text{cratère}} \propto E^{1,12 \pm 0,07}$$

Cette tendance est légèrement différente de celle observée dans le vide et le volume mesuré est plus faible. Dans cette gamme d'éclairement, nous supposons que cette différence est principalement due à la densité du plasma. Comme souligné par plusieurs auteurs [182, 183, 184], elle est plus élevée à pression atmosphérique à cause du confinement par le gaz ambiant, le plasma est alors plus dense et l'absorption des photons laser par le plasma est plus forte que dans le vide. Un autre phénomène possible est que dans le vide, seule la conduction thermique dans le matériau peut se produire pendant l'ablation, tandis qu'à pression atmosphérique, les pertes par conduction avec le gaz ambiant ne sont pas négligeables. Dans les deux cas, le couplage de l'énergie laser à la cible semble être moins efficace à pression atmosphérique que dans le vide, conduisant à une efficacité d'ablation plus faible.

Dans l'ensemble, en dessous de 40 GW.cm⁻², les lois de puissance obtenues ne sont pas très éloignées d'un régime linéaire. Cela signifie que la fraction d'énergie laser utilisée pour l'ablation, et celle utilisée pour le chauffage du plasma, ne varient pas beaucoup dans cette gamme d'éclairement. On constate en outre que leurs valeurs dépendent peu de la pression.

A 1 bar et pour un éclairement élevé, deux phénomènes sont susceptibles de limiter la propagation de l'énergie en direction de la surface, et par conséquent, l'efficacité d'ablation. Il s'agit de l'écrantage plasma d'une part, et d'autre part, de la modification de la propagation du faisceau laser due à l'expansion d'un plasma dense. D'ailleurs, au-delà d'environ 3 mJ, nous pouvons voir que ces mécanismes deviennent dominants, si bien que le volume du cratère n'augmente plus. Dans ce régime, le volume ablaté est 2 à 4 fois plus faible que dans le vide. Donc, en supposant qu'à 1 – 2 GW.cm⁻², le coefficient d'absorption du plasma est de 50 à 80 % [166, 167, 168] et que cette valeur est la même dans le vide sur toute la gamme d'éclairement, nous obtenons un coefficient d'absorption du plasma sous pression atmosphérique dans la fourchette 75-95 % entre 40 et 100 GW.cm⁻². Finalement, la fraction d'énergie utilisée pour l'ablation est de 30 à 50 % pour un éclairement modéré, et de 5 à 25 % pour un éclairement élevé.

IV.3.d.ii. Profondeur de cratère

La profondeur de cratère est largement étudiée dans le domaine de l'ablation laser pour caractériser le taux d'ablation des matériaux [185, 186] mais il est également important de connaître sa relation avec les paramètres du laser [187, 188]. La Figure 44 donne la profondeur du cratère en fonction de l'énergie par impulsion laser dans l'air à 1 bar et dans le vide, pour 10 tirs laser cumulés. La gamme d'énergie est comprise entre 26 µJ et 7 mJ.

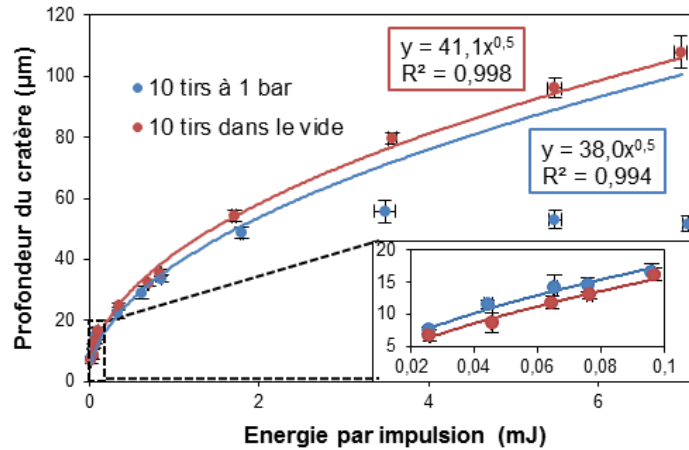


Figure 44 : Profondeur du cratère en fonction de l'énergie par impulsion pour 10 tirs cumulés, dans l'air à pression atmosphérique et dans le vide d'un échantillon de cuivre pur. Pour le cas à 1 bar, les trois derniers points ne sont pas pris en compte pour calculer l'ajustement. Les barres d'erreur représentent ± 1 écart-type.

Dans le vide, les données expérimentales sont ajustées par une loi en racine carrée sur toute la gamme d'énergie. Cette tendance a aussi été observée par Liu et al. [187] et par Sallé et al. [163], et elle est cohérente avec le modèle de Phipps et al. [189] sur l'ablation laser dans le vide. Comme ce modèle est basé sur l'hypothèse d'une expansion unidimensionnelle d'un plasma de gaz idéal opaque chauffé par Bremsstrahlung Inverse, nous pouvons conclure que ces hypothèses décrivent correctement le phénomène dominant dans nos conditions expérimentales.

La profondeur ablatée suit la même loi dans l'air à pression atmosphérique jusqu'à ≈ 3 mJ (40 GW.cm^{-2}). Comme nous l'avons vu au paragraphe IV.3.b, à éclairage modéré, l'ablation laser produit des cratères avec une morphologie très similaire dans l'air et dans le vide. L'interaction laser-matière dépend faiblement de la pression ambiante et c'est pourquoi le modèle de Phipps et al. reste remarquablement valide à 1 bar en-dessous d'un certain seuil d'énergie. Ensuite, la profondeur ablatée sature. Cette observation est en accord avec l'évolution du volume du cratère avec l'énergie laser (Figure 43). Les mêmes phénomènes peuvent être mis en avant pour expliquer la saturation : comme l'éclairage augmente, l'écrantage plasma et la modification de la propagation du faisceau laser limitent progressivement l'énergie atteignant la surface de l'échantillon jusqu'à ce que la profondeur devienne constante. Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans le modèle de Phipps.

IV.3.d.iii. Diamètre de cratère

La Figure 45 montre le diamètre du cratère (mesuré au niveau de la surface de l'échantillon) en fonction de l'énergie par impulsion pour 10 tirs laser cumulés dans l'air à pression atmosphérique et dans le vide.

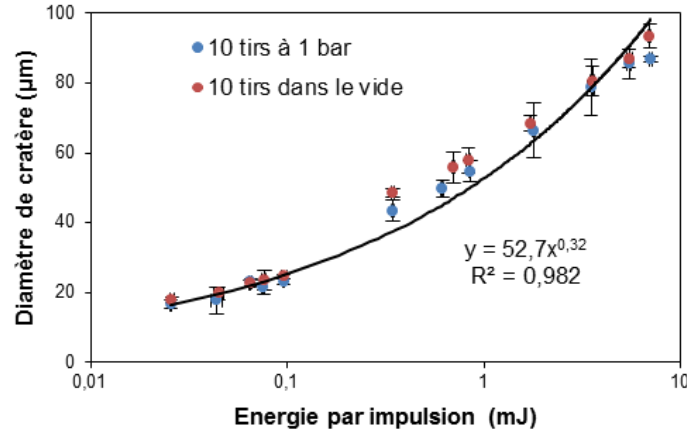


Figure 45 : Diamètre de cratère en fonction de l'énergie par impulsion pour 10 tirs laser cumulés, dans l'air à 1 bar et dans le vide d'un échantillon de cuivre pur. Les barres d'erreur représentent ± 2 écarts-types.

Nous remarquons ici que le diamètre n'est pas significativement influencé par la pression ambiante. Les données obtenues dans le vide sont légèrement plus élevées que celles obtenues à 1 bar, mais suivent la même tendance. Nous pouvons également voir que le diamètre augmente avec l'énergie suivant une loi de puissance :

$$\phi_{\text{cratère}} \propto E^{0,32 \pm 0,03}$$

dans les deux cas. Comme nous l'avons montré au paragraphe IV.3.b, ceci est qualitativement cohérent avec le fait que le diamètre réel du faisceau laser contribuant à l'ablation, à savoir au-dessus du seuil d'ablation, augmente avec l'éclairement.

Enfin, le volume du cratère est proportionnel à la profondeur du cratère et à son diamètre suivant la relation :

$$V_{\text{cratère}} \propto P_{\text{cratère}} \times \phi_{\text{cratère}}^2$$

Etant donné que :

$$P_{\text{cratère}} \propto E^{0,5}$$

Et :

$$\phi_{\text{cratère}} \propto E^{0,32 \pm 0,03}$$

Alors nous devrions obtenir :

$$V_{\text{cratère}} \propto E^{1,14 \pm 0,06}$$

Dans le régime d'éclairement modéré où l'ablation est pilotée par les caractéristiques du faisceau laser à la surface de l'échantillon, cette relation est très bien vérifiée à pression atmosphérique :

$$V_{\text{cratère}} \propto E^{1,12 \pm 0,07}$$

Une légère déviation est observée dans le cas du vide : $V_{\text{cratère}} \propto E^{1,24 \pm 0,02}$.

Finalement, dans le vide, le volume, la profondeur et le diamètre du cratère sont complètement corrélés à l'énergie par impulsion laser et c'est l'interaction laser-matière qui est le mécanisme dominant de l'ablation laser. Les mêmes conclusions sont valables à

pression atmosphérique jusqu'à $\approx 40 \text{ GW.cm}^{-2}$; à éclairage modéré, nous observons que les caractéristiques du cratère ne dépendent pas fortement de la pression ambiante. Au-delà de $\approx 40 \text{ GW.cm}^{-2}$, l'écrantage plasma et la modification de la propagation du faisceau laser par l'expansion du plasma apparaissent. Cette interaction laser-plasma limite fortement la conversion de l'énergie laser en matière ablatée sous pression atmosphérique.

IV.3.e. Efficacité d'ablation du cuivre à pression atmosphérique

A partir des données obtenues dans l'air à pression atmosphérique, l'efficacité d'ablation du cuivre peut être déterminée. Sur les points expérimentaux de la Figure 43, nous pouvons raisonnablement faire une approximation linéaire sur la partie centrale de la courbe, c'est-à-dire entre 0,3 et 3 mJ (5 et 40 GW.cm^{-2}), pour estimer l'efficacité d'ablation.

Différentes approches sont mentionnées dans la littérature pour calculer cette efficacité. Sallé et al. [163] et Semerok et al. [188] l'ont définie comme le rapport du volume ablaté sur l'énergie par impulsion laser. Gojani et al. [164] ont divisé la masse ablatée par le nombre d'impulsions laser tandis que Zeng et. [190] et Kononenko et al. [191] ont utilisé le rapport entre la profondeur du cratère et le nombre d'impulsions. Dans le cadre d'études de photo-fragmentation sur des nanoparticules, Stipe et al. [192] ont utilisé le rapport atome-photon (*Photon-Atom Ratio*) qui est le rapport du nombre de photons atteignant la particule sur le nombre d'atomes dans la particule. Ces expressions ainsi que d'autres relations ont été passées en revue par Hahn et Omenetto [159].

Nous avons choisi, ici, de définir l'efficacité d'ablation comme le rapport entre le nombre total d'atomes ablatés et le nombre total de photons de l'impulsion laser, car sa signification physique est plutôt simple à appréhender. Toutefois, il faut souligner que cette efficacité d'ablation ne présume rien sur le signal LIBS qui est émis par les atomes libres vaporisés. Tous les atomes éjectés de l'échantillon sont pris en compte ici mais ils ne sont pas tous nécessairement dans la phase vapeur du plasma.

L'efficacité d'ablation est alors mesurée à partir de la pente a de la partie linéaire de la courbe montrée sur la Figure 43 (Eq. 5) :

$$\eta_{abl} = \frac{\text{Nombre total d'atomes ablatés}}{\text{Nombre total de photons laser}}$$

Eq. 5

$$\eta_{abl} = a \times 10^9 \times \frac{\rho_S \times N_A \times h\nu}{M_S \times N_P}$$

Où η_{abl} est l'efficacité d'ablation (*atome/photon*), ρ_S est la masse volumique du matériau (g.cm^{-3}), N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $h\nu$ est l'énergie d'un photon laser (J), M_S est la masse molaire du matériau (g.mol^{-1}), N_P est le nombre de tirs laser accumulés et a est donné en $\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$. La masse volumique et la masse molaire du cuivre sont égales à 8,96 g.cm^{-3} et à 63,55 g.mol^{-1} , respectivement [193].

Dans nos conditions expérimentales, l'efficacité d'ablation est de $0,15 \pm 0,03$ atome/photon ($24000 \pm 4000^{33} \mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$). Autrement dit, il faut environ 7 photons laser (à 266 nm) pour ablater un atome de cuivre. Ce résultat est en bon accord avec l'efficacité d'ablation du cuivre mesurée à 266 nm par Sallé et al. qui trouvent 0,23 atome/photon ($37\,000 \mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$) avec des conditions expérimentales proches des nôtres [163].

Lors d'une analyse LIBS, il est judicieux de travailler dans une gamme d'énergie où le volume de cratère est approximativement linéaire. En effet, en considérant le fait que les fluctuations du signal LIBS sont principalement dues aux variations de la masse ablatée [194, 169, 170], ces fluctuations peuvent alors être facilement corrigées par une simple mesure de l'énergie tir à tir. Dans ce régime, les effets incontrôlés du plasma sur l'ablation sont minimisés. Le plasma est alors beaucoup plus contrôlable à des fins analytiques.

De plus, la connaissance de l'efficacité d'ablation dans la partie linéaire de la Figure 43 permet de prédire la masse ablatée par l'analyse. Cela peut être une donnée utile à la fois pour des mesures chimiques ou pour enrichir des modèles d'ablation. L'observation d'un régime approximativement linéaire signifie également que dans la gamme comprise entre 5 et 40 GW.cm^{-2} , la fraction d'énergie laser utilisée pour l'ablation et celle utilisée pour le chauffage du plasma restent constantes.

Ce résultat est en accord avec un possible régime d'autorégulation lors de l'ablation laser. Ce régime a été étudié théoriquement par différents auteurs [195, 196, 197]. Récemment, Autrique et al. l'ont considéré d'un point de vue théorique mais aussi d'un point de vue expérimental pour un éclaircissement de 1 à 2 GW.cm^{-2} à 532 nm, avec un accord raisonnable entre modélisation et expérience [168]. La validité de ce régime d'autorégulation pourrait être approfondie par des expériences supplémentaires qui vont au-delà des objectifs de cette étude et pourront sans doute être réalisées au sein du laboratoire dans le futur. De ce fait, pour tester cette hypothèse dans la gamme d'éclaircissement 5 – 40 GW.cm^{-2} pour laquelle les conditions d'ablation sont similaires, les dimensions, la densité électronique, la température et l'émission du plasma pourraient être mesurées en fonction du temps pour voir si les conditions du plasma restent également similaires.

IV.3.f. Conclusion

Les différents résultats obtenus lors de cette étude sur l'ablation laser d'un échantillon de cuivre pur ont donc permis de définir un régime d'éclaircissement adéquat pour le contrôle de l'ablation par l'utilisateur et la mesure de l'efficacité d'ablation, dans l'air et dans le vide. Dans le cas du vide, ce régime peut être étendu à la gamme complète d'éclaircissement étudiée.

Ceci a des conséquences pratiques pour les analyses LIBS à venir dans le VUV. En effet, le signal analytique sera d'autant plus élevé qu'il y aura d'atomes provenant de la matière ablatée dans le plasma. La quantité d'atomes sera quant à elle d'autant plus importante que l'énergie par impulsion sera élevée, il sera alors possible de travailler à

³³ Les incertitudes sur les coefficients a et b sont calculées à partir des relations suivantes :

$\sigma_b = \sqrt{\frac{\sum_i^n w_i x_i^2}{\Delta}}$ et $\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum_i^n w_i}{\Delta}}$ où $w_i = \frac{1}{(\sigma_i^{exp})^2}$ est le poids sur l'écart-type du volume ablaté pour une énergie donnée, $\Delta = (\sum_i^n w_i)(\sum_i^n w_i x_i^2) - (\sum_i^n w_i x_i)^2$ et n est le nombre de points utilisé pour la régression linéaire.

énergie maximale et ce, sans qu'il y ait d'écrantage plasma ni de modification de la propagation du faisceau laser (qui sont des facteurs limitant la quantité de matière ablatée).

IV.4. Prédiction de l'efficacité d'ablation des métaux et détermination de matériaux de substitution pour l'ablation laser

Nous avons vu précédemment que l'efficacité d'ablation permettait d'estimer la masse ablatée qui est une information intéressante pour l'analyse chimique par LIBS. Par exemple, elle peut être utilisée pour des normalisations du signal. Une prédiction de l'efficacité d'ablation peut aussi s'avérer très utile pour déterminer les matériaux de substitution de l'uranium et du plutonium. Elle peut permettre également de prédire la contamination induite par l'analyse de matériaux nucléaires.

IV.4.a. Prédiction de l'efficacité d'ablation

Quelques auteurs ont proposé des modèles reliant l'efficacité d'ablation ou la masse ablatée aux propriétés des matériaux. Par exemple, Labutin et al. ont étudié la relation entre la température de plasma ou le volume de cratère et la micro-dureté d'alliages d'aluminium [165]. Ils ont trouvé une bonne corrélation de la température avec ce paramètre physique. De plus, leurs résultats montrent une corrélation entre le volume ablaté et la micro-dureté de leurs alliages quand le nombre de tirs laser se situe entre 5 et 50 tirs. Les auteurs supposent que cela est dû à la couche d'oxydation présente sur leurs alliages d'aluminium. Gojani et al. [164] ont comparé l'efficacité d'ablation (en $\mu\text{g/pulse}$) de six métaux en fonction de leur masse volumique puis le volume ablaté en fonction de la température de fusion et le module d'élasticité (*Bulk modulus* en anglais). Il n'y a pas de corrélation établie pour leur première relation mais pour les suivantes, une linéarité semble exister concernant au moins cinq des six métaux étudiés. Dans ce dernier cas, le volume ablaté diminue quand la température de fusion augmente et il en va de même avec le module d'élasticité. Les auteurs en concluent que l'effet de la pression, en plus de l'effet thermique, est un facteur important dans la formation du cratère. Un autre exemple de relation est donné par Sallé et al. [163]. Il s'agit d'une corrélation entre la profondeur du cratère et la température de fusion de huit métaux. Leurs résultats montrent que la profondeur diminue en fonction de la température de fusion selon une loi inverse de la racine carrée. Les auteurs de cette étude n'ont pas pu proposer d'explications pour cette relation sans faire de plus amples investigations sur ce sujet. Il est à noter que le point commun entre ces différentes études est qu'il n'y a qu'un paramètre physique testé à la fois. Il n'a pas été trouvé dans la littérature de modèles basés sur une relation entre plusieurs paramètres physiques de matériaux et l'efficacité d'ablation laser. Cependant, c'est cette approche que nous avons mise en œuvre et qui est présentée dans la suite de cette section.

L'efficacité d'ablation pour plusieurs métaux purs et un alliage est déterminée dans l'air à pression atmosphérique et sous vide à 10^{-4} mbar pour 10 tirs cumulés et sur une gamme d'énergie comprise entre 0,3 et 3 mJ (5 et 40 GW.cm⁻²). Huit métaux sont étudiés : l'aluminium, le cuivre, le silicium, le tantale, le fer, le titane, l'acier inoxydable 316L et le manganèse. Leur surface est polie avant l'expérience. L'ablation laser est réalisée pour 4 valeurs d'énergie par impulsion dans la gamme choisie et 5 cratères sont créés pour

chaque énergie. Le volume des cratères est mesuré par profilométrie optique et est représenté en fonction de l'énergie par impulsion (Figures 46 et 47). Les valeurs aberrantes parmi les mesures de volume ont été détectées à l'aide du test de Dixon et du "z-score" [198] et ont donc été éliminées pour le calcul de la valeur moyenne et de l'écart-type (une valeur écartée pour chaque série de cratères). Les données expérimentales ont été ajustées par une régression linéaire et les coefficients a et b sont déterminés par la méthode des moindres carrés et l'incertitude³³ sur ces données est calculée. La pente de la droite a est assimilée ici à l'efficacité d'ablation ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$).

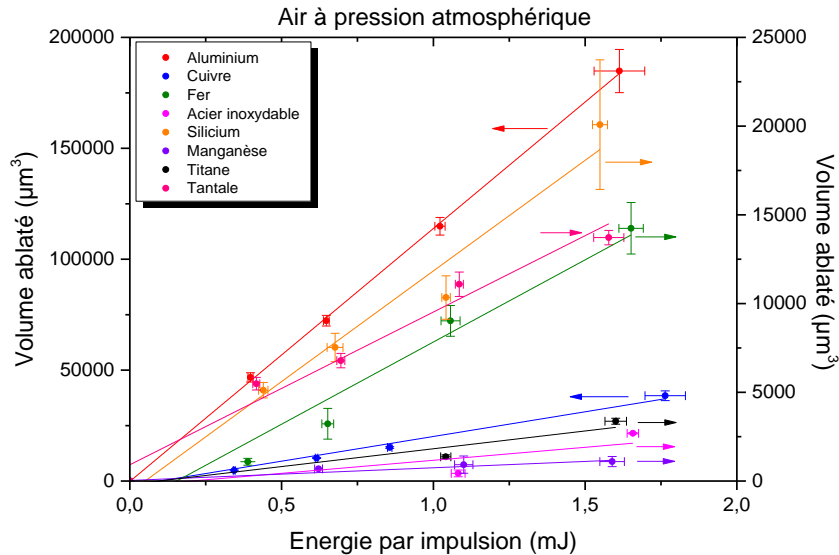


Figure 46 : Volume ablaté en fonction de l'énergie par impulsion pour huit métaux dans l'air à pression atmosphérique. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type sur la moyenne de chaque mesure obtenue pour un métal et une énergie.

Equation : $\text{Volume ablaté} = a \times \text{Energie} + b$				
	a ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$)	Incertitude sur a ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$)	b (μm^3)	Incertitude sur b (μm^3)
Aluminium	114000	1300	-180	1200
Cuivre	22000	1500	-2200	1400
Fer	9300	1090	-1400	1020
Acier inoxydable	1500	900	-300	1020
Silicium	12000	1300	-630	1100
Manganèse	720	120	30	130
Titane	2010	580	-190	640
Tantale	8600	840	920	780

Tableau 12 : Coefficients des droites de la Figure 46 associés à leurs incertitudes. La pente a des droites correspond à l'efficacité d'ablation à pression atmosphérique.

La plupart des données des Figures 46 et 47 montrent une bonne linéarité avec une ordonnée à l'origine relativement proche de zéro. Les barres d'erreur sont déterminées sur les répliques (écart-type) et indiquent une bonne répétabilité sur la mesure du volume de cratère et l'énergie par impulsion laser pour presque tous les points.

Les Tableaux 12 et 13 regroupent les valeurs des pentes (efficacité d'ablation) et des ordonnées à l'origine des droites avec leurs incertitudes respectives. La plupart des valeurs des efficacités d'ablation obtenues dans le vide sont légèrement supérieures à celles

obtenues à pression atmosphérique ce qui est cohérent avec les résultats précédents (paragraphe IV.3.d).

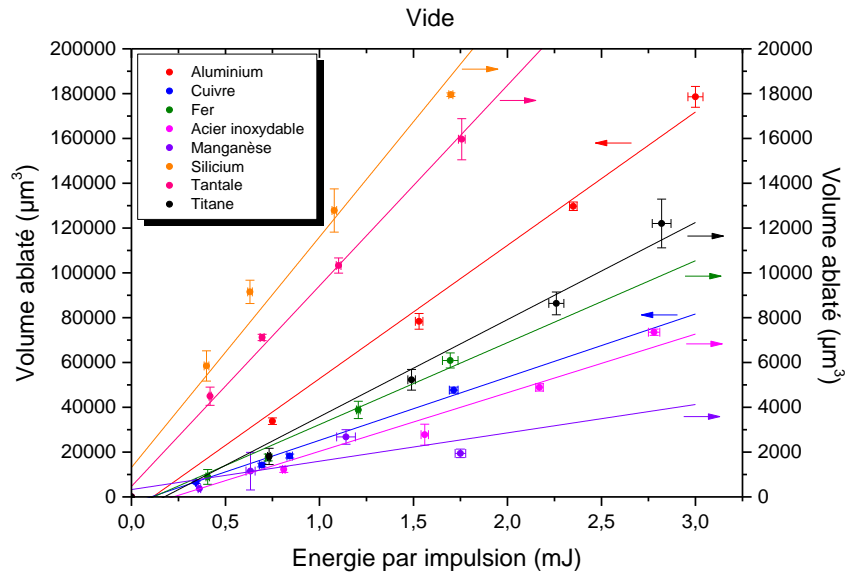


Figure 47 : Volume ablaté en fonction de l'énergie par impulsion pour huit métaux dans le vide. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type sur la moyenne de chaque mesure obtenue pour un métal et une énergie.

Equation : $\text{Volume ablaté} = a \times \text{Energie} + b$				
	a ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$)	Incertitude sur a ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$)	b (μm^3)	Incertitude sur b (μm^3)
Aluminium	60000	3000	-6800	5600
Cuivre	28000	2300	-2900	2100
Fer	3700	320	-430	320
Acier inoxydable	2600	320	-580	560
Silicium	10300	950	1300	910
Manganèse	1300	620	330	680
Titane	4300	350	-760	620
Tantale	9000	310	470	310

Tableau 13 : Coefficients des droites de la Figure 47 et leurs incertitudes. La pente a des droites correspond à l'efficacité d'ablation dans le vide.

Etant donné que les analyses par LIBS-VUV seront réalisées sous vide, seuls les résultats obtenus dans ces conditions seront utilisés par la suite. A partir des données du Tableau 13, un modèle opérationnel empirique prédictif de l'efficacité d'ablation basé sur les propriétés physiques des métaux est construit. Des travaux précédents réalisés au laboratoire (LANIE) avec la technique micro-LIBS ont inspirés notre propre étude. Dans notre cas, ces travaux ont été adaptés à nos données avec un accent mis sur la métrologie des cratères et la détermination des incertitudes. Le but de l'étude avec la technique micro-LIBS était d'essayer de trouver une corrélation entre l'efficacité d'ablation (déterminée à partir de la profondeur ablatée et de l'éclairement ($\mu\text{m}/(\text{GW}/\text{cm}^2)$) et les propriétés physiques d'une vingtaine de matériaux. Plusieurs paramètres optiques comme la réflectivité, l'indice de réfraction ou encore l'absorptivité, et thermiques comme par exemple la diffusion thermique ou la température de fusion ont été testés ainsi que les possibles relations entre eux. Il s'est dégagé de ces travaux une relation empirique entre l'efficacité d'ablation, la longueur de diffusion thermique et l'indice optique des matériaux.

La Figure 48 représente l'efficacité d'ablation des métaux en fonction de la racine carrée du rapport de la longueur de diffusion thermique (L_{th}) sur la partie réelle de l'indice de réfraction (n). La longueur de diffusion thermique est déterminée à partir de la durée d'impulsion τ et de la diffusivité thermique (D_{Th}) :

$$L_{th} = 2\sqrt{D_{Th} \times \tau}$$

Quant à cette dernière, elle est calculée à partir de la relation :

$$D_{Th} = C_{Th}/(\rho \times C_p)$$

où C_{Th} est la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), ρ est la masse volumique du matériau ($kg.m^{-3}$) et C_p est la chaleur spécifique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$). Les valeurs de ces différents paramètres sont regroupées dans le Tableau 14. Il est à noter que la littérature ne donne aucune incertitude sur ces valeurs. Cette figure montre qu'il existe une bonne corrélation linéaire entre l'efficacité d'ablation et le paramètre $\sqrt{L_{th}/n}$.

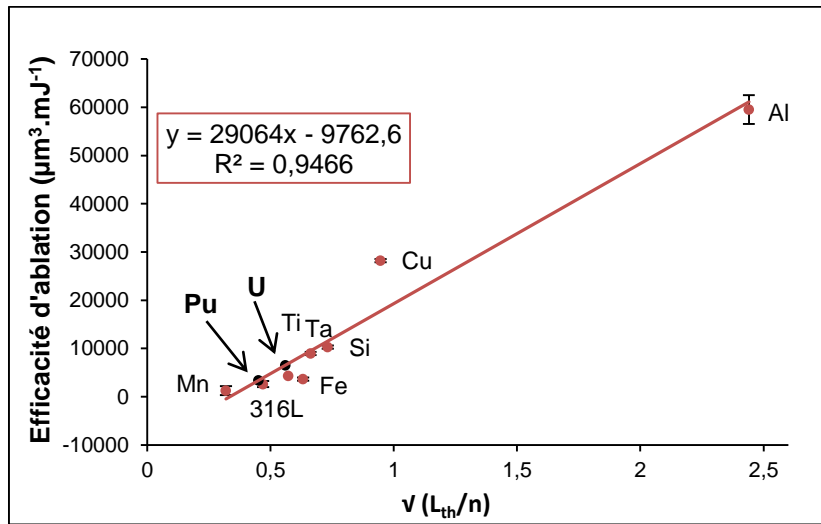


Figure 48 : Modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation de quelques métaux dans le vide. Les barres d'erreur correspondent à \pm l'incertitude sur l'efficacité d'ablation. Ce dernier a été obtenu à partir des droites de la Figure 47 et est donné dans le Tableau 13.

Les modèles et les simulations de l'ablation laser sont basés sur différents paramètres thermiques et optiques des matériaux dont les deux paramètres physiques de notre modèle. Généralement, les auteurs des simulations se basent sur l'équation de conduction de chaleur dans les matériaux [166, 167, 199]. Cette équation prend en compte la diffusivité thermique qui est liée à la longueur de diffusion thermique. Ils ajoutent également un second terme à l'équation de conduction de la chaleur qui correspond à l'absorption de l'énergie laser par la cible [167, 199]. Ce second terme tient compte du coefficient d'absorption et de la réflectivité des métaux. Il est à noter que la réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction (correspondant pour un métal à la somme d'un indice réel n et d'un indice imaginaire ik avec k le coefficient d'extinction). Il est important de souligner que les modélisations proposées dans la littérature sont basées sur plusieurs hypothèses, qui ne seront pas citées ici, et sur les données physiques des matériaux. Elles sont très souvent validées par l'expérience jusqu'à 1 ou 2 $GW.cm^{-2}$ mais au-delà, il est apparemment plus

difficile de modéliser l'interaction laser-matière avec la seule équation de conduction de la chaleur et les hypothèses formulées dans les différentes études.

	Aluminium	Cuivre	Fer	Manganèse	Silicium	Tantale	Titane	Acier inoxydable 316L
Longueur de diffusion thermique $L_{th} (\mu m)$	1,26	1,37	0,61	0,19	1,20	0,33	0,385	0,256
Indice de réfraction Partie réelle n	0,21	1,523	1,51	1,85	2,23	1,441	1,176	1,16
Diffusivité thermique $D_{Th} (m^2.s^{-1})$	$9,86.10^{-5}$	$1,18.10^{-4}$	$2,32.10^{-5}$	$2,23.10^{-6}$	$8,95.10^{-5}$	$6,74.10^{-6}$	$9,28.10^{-6}$	$4,11.10^{-6}$
Conductivité thermique $C_{Th} (W.m^{-1}.K^{-1})$	237	401	80,2	7,8	148	57,5	21,9	16,3
Masse volumique $\rho (Kg.m^{-3})$	2,7	8,96	7,87	7,3	2,33	16,4	4,51	7,93
Chaleur spécifique massique $C_p (J.g^{-1}.K^{-1})$	0,89	0,38	0,44	0,48	0,71	0,52	0,524	0,5
$\sqrt{L_{th}/n}$	2,44	0,95	0,63	0,32	0,73	0,66	0,57	0,47

Tableau 14 : Données physiques des huit métaux étudiés [193, 200, 201, 202].

Pour notre modèle, la relation linéaire observée entre le paramètre $\sqrt{L_{th}/n}$ et l'efficacité d'ablation n'est pas entièrement comprise à ce jour. Elle n'est d'ailleurs probablement pas optimale comme le montre l'écart observé pour certains éléments tels que le cuivre ou le fer, et demande donc des investigations plus approfondies. Nous le considérerons cependant comme un modèle opérationnel prédictif de l'efficacité d'ablation et l'utiliserons comme tel par la suite.

IV.4.b. Matériaux simulant les matériaux nucléaires pour l'ablation laser

A partir du modèle opérationnel construit précédemment et des données physiques des matériaux nucléaires (Tableau 15), nous pouvons déterminer l'efficacité d'ablation de l'uranium et du plutonium ainsi que les matériaux simulant ces derniers du point de vue de l'ablation laser.

D'après la Figure 48, les matériaux de substitution de l'uranium et du plutonium pour l'ablation laser sont donc respectivement le titane et l'acier inoxydable 316L.

	Uranium	Plutonium
Longueur de diffusion thermique L_{th} (μm)	0,44	0,204
Indice de réfraction n	1,40	1,00
$\sqrt{L_{th}/n}$	0,56	0,45

Tableau 15 : Données physiques de l'uranium et du plutonium [193, 200, 203].

L'efficacité d'ablation de l'uranium est de $6530 \mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$ et celle du plutonium est de $3380 \mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$. Grâce à ces données, il est aussi possible de prédire la contamination induite par l'analyse LIBS de ces matériaux, contamination très faible comme le Tableau 16 l'indique. Celui-ci donne un exemple pour une analyse de 20 mesures à 10 tirs et à 2 mJ. Nous pouvons voir que pour ce type d'analyse, la masse ablatée reste de l'ordre de quelques microgrammes.

Eléments	Efficacité d'ablation pour 10 tirs cumulés ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$)	Masse ablatée (μg)	Activité (Bq)
$\text{U}_{\text{naturel}}$	6530	5,0	0,13
$\text{U}_{\text{appauvri}}$	6530	5,0	0,064
$\text{U}_{\text{enrichi 3\%}}$	6530	5,0	0,29
^{239}Pu (pur)	3380	2,7	6200

Tableau 16 : Exemple de contamination induite par 20 mesures à 10 tirs et à 2 mJ de quelques matériaux nucléaires.

IV.5. Conclusion

Le but de ce chapitre était de déterminer les matériaux simulant les matériaux nucléaires pour la LIBS-VUV car il est d'abord préférable de réaliser le développement analytique sur des matériaux non nucléaires pour des raisons de sécurité du personnel et de facilité de mise en œuvre. Pour cela, nous avons recherché des matériaux métalliques ayant un comportement physique sous ablation laser similaire à celui de l'uranium et du plutonium. Nous avons vu que les deux principaux paramètres influençant le signal analytique étaient la masse ablatée et la température du plasma. En nous basant sur la littérature, nous avons fait l'hypothèse que l'influence de la température du plasma sur le signal était négligeable comparée à celle de la masse ablatée.

Nous nous sommes donc intéressés à ce paramètre à travers une étude de l'ablation laser à 266 nm d'un échantillon de cuivre dans l'air à un bar et dans le vide. Nous avons mesuré la morphologie des cratères et leurs dimensions sur une large gamme d'éclairement ($0,35 - 96 \text{ GW.cm}^{-2}$), l'objectif étant la détermination d'un régime d'interaction permettant de contrôler au maximum l'ablation laser.

Pour des énergies laser peu élevées, la morphologie du cratère est similaire au profil du faisceau laser. Le volume, la profondeur et le diamètre du cratère sont totalement corrélés à l'énergie du laser et il n'y a pas de différence entre les résultats obtenus dans l'air et ceux dans le vide. Dans cette gamme d'énergie (entre 0,3 et 3 mJ), l'ablation laser est pilotée par les caractéristiques du faisceau laser à la surface de l'échantillon. La fraction d'énergie utilisée pour l'ablation et pour le chauffage du plasma est supposée être approximativement

constante. Ce régime a également permis de mesurer l'efficacité d'ablation du cuivre et dans nos conditions expérimentales, celle-ci est égale à $0,15 \pm 0,03$ atome/photon sous pression atmosphérique.

A des énergies laser plus élevées, les résultats obtenus dans le vide suivent la même tendance qu'à énergie faible. Par contre, dans l'air, une saturation du volume et de la profondeur est observée. Dans cette gamme d'énergie (entre 3 et 7 mJ), l'écrantage plasma et la modification de la propagation du faisceau laser se produisent. Cette forte interaction laser-plasma se traduit par une ablation laser beaucoup moins contrôlée étant donné que la fraction d'énergie laser utilisée pour l'ablation laser dépend de l'éclairement.

Finalement, l'étude de l'ablation laser du cuivre a permis de déterminer une gamme d'éclairement, entre 5 et 40 GW.cm^{-2} , pour laquelle l'ablation peut être très bien contrôlée par l'utilisateur. Dans cette gamme d'éclairement, l'efficacité d'ablation de huit métaux a été déterminée et a conduit à la construction d'un modèle opérationnel empirique de prédiction de ce paramètre, basé sur certaines propriétés thermo-physiques et optiques de ces matériaux. A partir de ce modèle, l'efficacité d'ablation de l'uranium et du plutonium peut être estimée ainsi que leurs matériaux de substitution pour l'ablation laser. Ceux-ci sont donc le titane pour l'uranium et l'acier inoxydable pour le plutonium.

Ces deux matériaux de substitution vont ensuite faire l'objet d'un développement analytique dans le but de quantifier certains éléments d'intérêt avec l'objectif fixé en début de thèse, à savoir une incertitude inférieure à 3 %.

Chapitre V

Analyse quantitative d'impuretés dans les matériaux simulant les matériaux nucléaires

V.1. Introduction

Suite à la détermination des matériaux simulant les matériaux nucléaires dans le chapitre précédent, le développement analytique réalisé sur ces matériaux de substitution est présenté dans ce chapitre, avec l'objectif de quantifier certaines impuretés d'intérêt dans une gamme de concentration comprise entre 500 et 5000 ppm avec une incertitude inférieure à 3 %. Dans un premier temps les analytes seront sélectionnés en fonction des disponibilités des étalons et les raies d'émission sont ensuite choisies avec soin. Les conditions expérimentales optimales pour l'analyse seront alors définies et la quantification ainsi que la détermination des performances analytiques seront évaluées.

Pour qualifier les performances obtenues sur matrice nucléaire, l'idéal serait de disposer d'étalons métalliques certifiés. Cependant, compte tenu de la faible disponibilité de ces matériaux et des contraintes de sécurité que leur manipulation impose, il n'a pas été possible de travailler directement sur matrice nucléaire pendant la thèse. Pour cette raison, nous présenterons une tentative de transfert d'étalonnage d'une matrice à une autre, visant à quantifier un élément dans une matrice à partir de l'étalonnage réalisé dans une matrice différente. Ceci revient à corriger les effets de matrice par des normalisations et autres traitements de données pour ensuite appliquer ce transfert aux matrices nucléaires.

Enfin, pour valider cette démarche sur une matrice nucléaire, une campagne d'étalonnage sur des échantillons métalliques d'uranium appauvri, fournis par le CEA Valduc et contenant quelques éléments en concentration connue, est envisagée. Les mesures ne pourront pas avoir lieu pendant la thèse mais nous présenterons la préparation de cette campagne qui sera réalisée ultérieurement afin de quantifier certaines impuretés et ainsi déterminer la faisabilité de cette approche pour le contrôle de matériaux nucléaires sur ligne de production.

V.2. Etalons certifiés non nucléaires

Nous avons vu au chapitre précédent que les matériaux de substitution de l'uranium et du plutonium pour l'ablation laser étaient respectivement le titane et l'acier inoxydable. A ces deux matériaux sont ajoutés le cuivre et l'aluminium en prévision de l'étude sur le transfert d'étalonnage. Ces deux métaux ont été choisis car selon le modèle prédictif de l'efficacité d'ablation (paragraphe IV.4), ils ont un comportement sensiblement différent de celui du titane et de l'acier inoxydable.

V.2.a. Choix des analytes

En début de thèse, une dizaine d'éléments chimiques ont été proposés avec comme objectif une quantification dans une gamme de concentration allant de 500 à 5000 ppm avec une incertitude inférieure à 3 %. Parmi ces éléments, cinq ont été choisis : il s'agit du fer, du vanadium, du manganèse, du chrome et du nickel (paragraphe V.5).

V.2.b. Matériaux de Référence Certifiés

Plusieurs Matériaux de Référence Certifiés (MRC) sont sélectionnés pour mener le développement analytique des éléments retenus dans les matrices d'intérêt. Les tableaux suivants donnent la composition élémentaire partielle de chaque MRC étudié (données issues des certificats fournis avec les MRC (fournis par la société TECHLAB)). La composition complète est donnée en ANNEXE A : Composition élémentaire des MRC.

		Vanadium	Fer	Nickel	Manganèse	Chrome	Titane
Matrice TITANE	BST26	0,02	0,055	0,002	0,006	0,037	99,111
	BST80	0,0446	0,0093	0,0156	0,0244	0,0050	99,366
	BST81	0,0186	0,1144	0,0090	0,0404	0,0294	93,236
	IA271A	0,09	0,31	0,035	0,002	0,016	91,511
	CRM090A	(0,057)	0,0563	0,0667	0,0314	0,0533	99,244
	BST22	0,50	1,19	0,008	2,02	1,22	93,189
	BSTSU-1	4,12	0,22	0,073	0,065	0,07	88,184
	BSTSU-3	0,069	0,10	0,77	0,064	0,063	97,389

Tableau 17 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Titane. Les valeurs entre parenthèses sont des estimations.

		Vanadium	Fer	Nickel	Manganèse	Chrome	Aluminium
Matrice ALUMINIUM	311/01	0,059	0,21	0,050	0,42	0,095	98,514
	124/04	0,0449	0,145	0,0592	0,0540	0,0509	99,063
	51X						
	GH00H2	0,0148	0,356	0,119	0,154	0,0174	98,352
	637/01	0,0291	0,377	0,1026	0,304	0,3514	95,231
	01002	0,125	0,076	0,203	0,305	0,062	81,414

Tableau 18 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Aluminium.

		Vanadium	Nickel	Manganèse	Chrome	Fer
Matrice ACIER INOXYDABLE	284-2	0,0425	10,72	1,745	16,811	67,496
	SRM 1155	0,050	12,35	1,619	18,37	64,314
	BSCA 316-3	0,063	11,26	1,60	17,49	66,138
	ECRM 289-1	0,260	24,68	1,016	14,63	55,329
	BS85D	0,134	10,03	1,69	17,09	67,631

Tableau 19 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Acier Inoxydable.

		Fer	Nickel	Cuivre
Matrice CUIVRE	CT1	0,17	0,48	97,766
	CT2	0,10	0,29	98,441
	CT3	0,083	0,12	98,950
	CT4	0,045	0,049	98,774
	CT5	0,016	0,0095	98,416

Tableau 20 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Cuivre.

Seules trois matrices sur quatre contiennent les éléments manganèse, chrome et vanadium car il n'a pas été possible de trouver des étalons de cuivre certifiés sur tous les éléments choisis pour constituer la gamme étalon. Pour les étalons certifiés d'acier inoxydable, seul le vanadium sera analysé.

V.3. Choix des raies d'intérêt pour l'analyse quantitative

Le choix des raies d'émission pour l'analyse quantitative est important car elles peuvent être interférées par les autres éléments présents ou bien être auto-absorbées, ou encore avoir une faible intensité et donc être affectées par le bruit de photons [204]. Généralement, plusieurs raies d'émission sont d'abord sélectionnées à l'aide des données spectroscopiques issues des bases de données. En effet, le facteur gA (où g est le degré de dégénérescence du niveau supérieur de la transition et A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition correspondante) couplé à un niveau énergétique supérieur (E_k) de la raie relativement peu élevé peuvent être un bon indicateur de la présence de la raie d'émission sur un spectre. Cette première sélection peut ensuite être affinée par l'acquisition de spectres pour choisir la raie d'émission avec le meilleur rapport signal sur fond par exemple [124]. Cette approche expérimentale présente en outre l'avantage de prendre en compte la réponse instrumentale. D'autres auteurs comme Sarkar et al. ou bien Popov et al. choisissent aussi leurs raies d'émission après une étude des interférences spectrales entre l'élément étudié et celui de la matrice [205, 206]. Enfin, les raies d'émission présentant une auto-absorption sont aussi écartées pour l'analyse [194].

Nous présentons dans cette section les critères pour sélectionner les raies d'émission ainsi que les perturbations pouvant influencer sur la mesure de ces raies.

V.3.a. Critères de choix

Les critères cités dans le paragraphe précédent (gA et E_k) ne peuvent pas toujours être utilisés pour cette étude car ces données ne sont pas toutes disponibles pour le domaine VUV. Nous avons donc privilégié une approche expérimentale pour choisir les raies d'émission.

La sélection expérimentale des raies d'émission est basée sur certains critères. D'une part, les raies d'émission doivent avoir une intensité élevée et d'autre part, elles ne doivent pas être interférées. L'intensité du signal n'est pas un paramètre trop restrictif contrairement aux interférences. En effet, on peut toujours augmenter l'intensité du signal par accumulation des tirs laser et multiplication des sites d'ablation alors qu'il est difficile d'éliminer les interférences observables dans le cas des matériaux solides.

Pour aider à la sélection des raies d'émission pour l'analyse quantitative, l'indicateur suivant est utilisé (Eq. 6) :

$$\text{Indicateur} = \frac{I_{\text{élément}}}{Cst + I_{\text{matrice}}} \times \Delta\lambda \quad \text{Eq. 6}$$

Où $I_{\text{élément}}$ est l'intensité mesurée de la raie d'émission de l'élément d'intérêt (correspondant à l'intensité maximale du pic), $\Delta\lambda$ est la différence de longueurs d'onde entre cette raie de l'élément et la raie de la matrice la plus proche, I_{matrice} est l'intensité mesurée de la raie de la matrice à la longueur d'onde de la raie de l'analyte et Cst est une constante. Plus la valeur obtenue est élevée et plus la raie d'émission sélectionnée sera favorable pour l'analyse. Cette donnée est déterminée à partir des spectres expérimentaux obtenus sur deux étalons certifiés de chaque matrice (Tableaux 17 à 20).

V.3.b. Etude des interférences spectrales

Le but de cette étude est d'identifier les raies d'émission des éléments et les interférences spectrales possibles entre les raies de ces différents éléments et celles des matrices.

Dans un premier temps, deux étalons certifiés de chaque matrice ont été utilisés. Leur spectre a été mesuré sur la gamme spectrale complète du système de détection (120 - 450 nm). Ils ont ensuite été superposés deux à deux afin de discriminer les raies de la matrice des raies spécifiques aux éléments d'intérêt. Puis, des bases de données telles que celle de Kurucz [207] et celle du NIST [208] ont été consultées pour identifier les raies spectrales. Bien que ces bases de données soient abondantes en termes de raies, elles n'y sont pas toutes recensées. De plus, des doutes sur l'identité de certaines raies d'émission ont été mis en évidence. Pour remédier à cela, le spectre de plusieurs matériaux purs correspondant aux éléments d'intérêt et aux matrices étudiées a été enregistré (aluminium, fer, vanadium, nickel, manganèse, titane et chrome). Ces spectres ont ainsi permis de constituer une base de données spécifique au montage expérimental. Ceux-ci ont ensuite été superposés à celui de chaque étalon certifié.

Les Figures 49 et 50 présentent les spectres de l'étalon titane BSTSU-1 (contenant par exemple 6,11 % massiques d'aluminium et 4,12 % massiques de vanadium) et de matériaux purs pour deux zones de longueurs d'ondes appartenant aux domaines VUV et UV.

Nous pouvons voir dans un premier temps que le nombre de raies d'émission est moins important pour la bande dans le VUV (Figure 49) comparée à la bande dans l'UV (Figure 50), ce qui renforce a priori notre intérêt pour l'utilisation du domaine VUV pour l'analyse spectroscopique de matériaux nucléaires. Dans un second temps, la superposition des différents spectres permet d'observer les interférences entre les éléments. Un exemple d'interférence issue du spectre de la Figure 50 est donné avec la Figure 51. Le recouvrement de raies observé à 309,3 nm sur le spectre de l'étalon titane est donc dû aux raies d'émission des éléments aluminium et vanadium. Il est à noter également que si cette méthode d'identification des raies d'intérêt prend beaucoup de temps, elle a cependant l'avantage de permettre de détecter les interférences spectrales possibles entre les différents éléments.

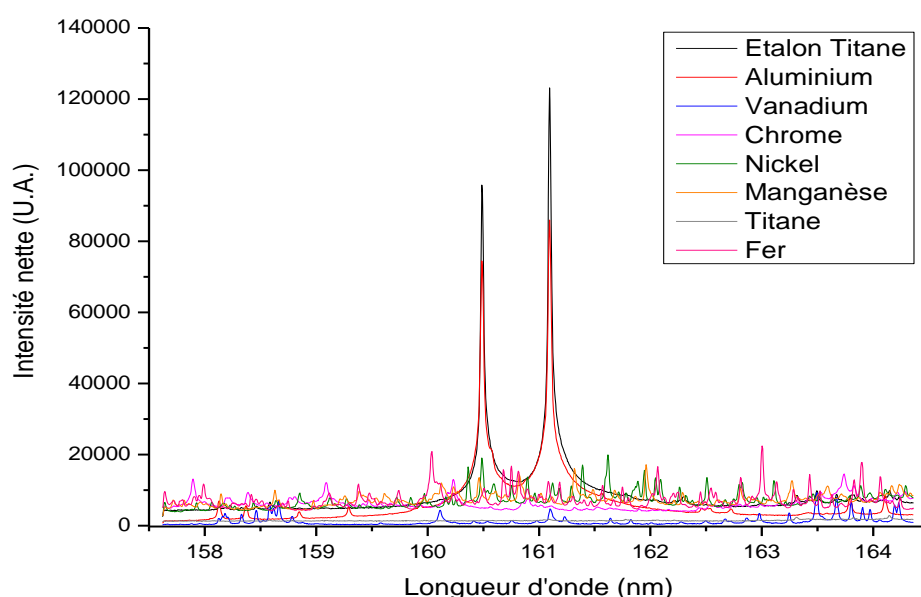


Figure 49 : Spectres superposés d'un étalon certifié titane (spectre noir) et de sept matériaux purs (spectres de couleur) dans une zone de longueurs d'ondes appartenant au domaine VUV.

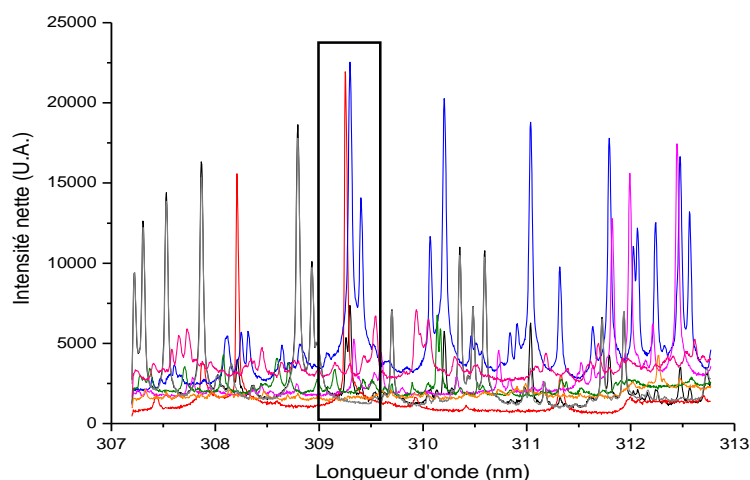


Figure 50 : Spectres superposés d'un étalon certifié titane (spectre noir) et de sept matériaux purs (spectres de couleur (code couleur identique à la Figure 49)) dans une zone de longueurs d'ondes appartenant au domaine UV.

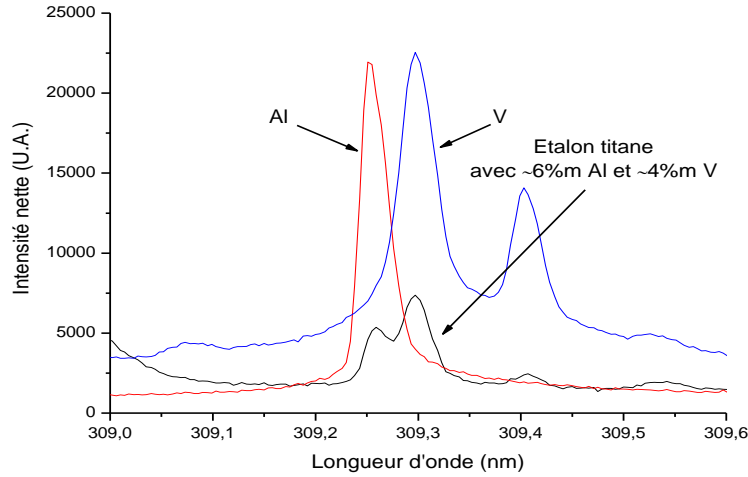


Figure 51 : Agrandissement de la zone encadrée sur la Figure 50. Le spectre noir correspond à l'étalon titane (contenant 6,11% massique d'aluminium et 4,12% massique de vanadium), les spectres rouge et bleu correspondent respectivement à l'aluminium et au vanadium.

V.3.c. Etude des sources de bruit

La sélection des raies d'intérêt pour l'analyse doit aussi tenir compte des sources de bruit possibles.

Les bruits proviennent de la chaîne de détection de la caméra CCD comme le bruit de lecture ou encore le bruit thermique (associé au courant d'obscurité). Nous avons vu au paragraphe III.5.c que le bruit de lecture ($\sigma_{lecture}$) avait été caractérisé directement par le fournisseur du détecteur. Il est estimé à 10,64 e⁻RMS. Le certificat de la caméra CCD indique également la valeur du courant d'obscurité (N_d) mesurée à -75°C où celui-ci vaut $9 \cdot 10^{-4}$ e⁻/pixel/sec. Etant donné que le bruit thermique ($\sigma_{thermique}$) suit une statistique de Poisson, sa détermination correspond à : $\sigma_{thermique} = \sqrt{N_d}$. Par exemple, pour un temps d'exposition de 10 μ s, le bruit thermique est estimé égal à $2 \cdot 10^{-3}$ électron à -75°C. Il est à noter que ce dernier est négligeable à cette température, cependant il augmente avec celle-ci. Par conséquent, la caméra CCD est refroidie pour limiter le bruit thermique. A ces bruits peut être ajouté le bruit de quantification σ_q . Celui-ci est associé à la conversion du signal analogique en signal numérique et est calculé selon la relation : $\sigma_q = g/\sqrt{12}$ avec g le gain de la caméra (6,92 e⁻/ADU³⁴). Le bruit total de la chaîne de détection de la caméra CCD est alors :

$$\sigma_{Total} = \sqrt{\sigma_{lecture}^2 + \sigma_{thermique}^2 + \sigma_q^2} \quad \text{Eq. 7}$$

Pour notre exemple : $\sigma_{Total} = \sqrt{10,64^2 + (2 \cdot 10^{-3})^2 + (6,92/\sqrt{12})^2} = 10,83 \text{ électrons}$.

Nous pouvons donc conclure que les bruits thermique et de quantification sont négligeables et que le bruit de lecture sera le bruit dominant de la caméra CCD. Cependant, en pratique il est également négligeable devant les autres sources de bruit du signal LIBS.

³⁴ ADU : Analog-to-Digital Units (ou Coups).

Celui-ci provient également du bruit de photons et du bruit de source. Le bruit de photons est dû à l'arrivée dispersée des photons sur le capteur CCD et suit une statistique de Poisson [209]. C'est un bruit fondamental dont le RSD peut être réduit en accumulant le nombre de photons détectés. Pour le déterminer, 25 spectres de 20 tirs laser cumulés chacun d'un étalon certifié de titane (BSTSU-1) sont acquis avec des conditions expérimentales identiques. Le signal net moyen de toutes les raies d'émission des spectres ainsi que l'écart-type sont déterminés (paragraphe V.5.a). Le RSD sur le signal net est ensuite représenté en fonction du signal net moyen (Figure 52) et celui-ci suit une loi en $1/\sqrt{N}$.

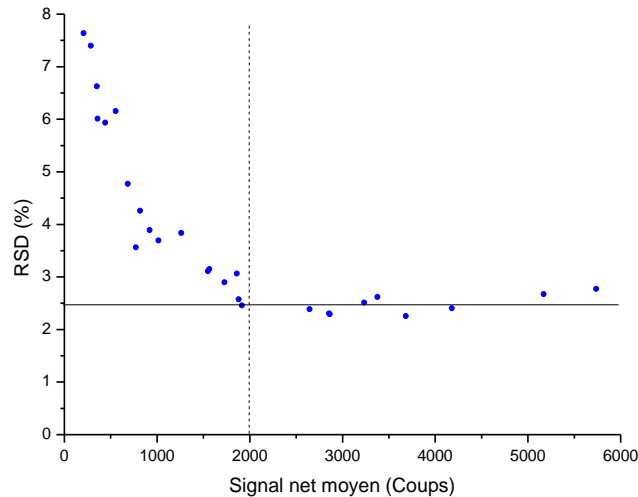


Figure 52 : Représentation graphique du bruit de photons.

A partir de la Figure 52, nous pouvons obtenir deux informations. Premièrement, le bruit de photons devient négligeable dès que le signal net des raies d'émission est supérieur à 2000 coups. Deuxièmement, les autres sources de bruit représentent 2,5 % du RSD sur le signal des raies d'émission. Ce bruit comprend essentiellement le bruit de lecture (négligeable) et le bruit de source pouvant être dû à différents phénomènes : fluctuations de l'énergie tir à tir du laser, variations locales d'efficacité d'ablation, fluctuation du rendement d'atomisation du plasma ou encore variations de la pression dans l'enceinte d'analyse. Pour ces travaux de thèse, la pression est considérée stable sur le court terme, c'est-à-dire à l'échelle de tirs laser successifs. Quant à la fluctuation tir à tir de l'énergie du laser sur le court terme, elle a été estimée à $3,8\%/\sqrt{N_{Tirs}} = 0,9\%$ (paragraphe III.3.b.iv). Nous pouvons donc raisonnablement considérer que le bruit de source est dû en partie aux fluctuations tir à tir de l'énergie laser et que les autres contributeurs hormis la pression ne sont pas négligeables.

Ainsi, pour avoir une raie d'émission exploitable mais aussi une bonne répétabilité lors des analyses quantitatives à venir, il faut s'affranchir au maximum des sources de bruits possibles, à commencer par le bruit de photons. Pour cela, les raies d'émission ayant un signal supérieur à 2000 coups seront à privilégier. En ce qui concerne le bruit de source, on pourra chercher à le compenser par normalisation (par l'énergie du laser par exemple).

V.3.d. Raies d'intérêt à étudier

L'objectif est d'identifier une (ou plusieurs) raie(s) d'émission pour chaque élément étudié qui soit utilisable pour toutes les matrices pour l'étude sur le transfert d'étalonnage (paragraphe V.6). Elles permettront également de comparer les limites de détection ou de quantification (paragraphe V.5).

Dans un premier temps, plusieurs raies d'émission d'un élément d'intérêt sont présélectionnées en utilisant l'Eq. 6 pour la matrice titane. Ainsi, le Tableau 21 propose un classement par ordre d'intérêt décroissant des raies d'émission de l'élément vanadium dans cette matrice suivant la relation proposée. Selon cette équation, la raie spectrale la plus exploitable pour l'analyse quantitative du vanadium dans la matrice titane est donc celle à 309,31 nm. Dans un second temps, une étude visuelle des spectres acquis avec les étalons certifiés des autres matrices permet de conserver ou d'éliminer les raies présélectionnées pour l'analyse quantitative en fonction des interférences spectrales. Pour notre exemple, la raie d'émission du vanadium à 309,31 nm est interférée par l'aluminium et par le chrome présent dans l'acier inoxydable. Finalement, les raies d'émission pouvant être utilisées pour les trois matrices sont donc celles à 411,17 nm et à 239,36 nm. En ce qui concerne la seconde, son intensité est moins élevée mais peut être augmentée par accumulation.

La dernière colonne du tableau indique les résultats d'une étude théorique des interférences spectrales possibles entre les éléments vanadium et uranium. Pour cela, les raies d'émission présélectionnées pour le vanadium ont été comparées à celles de l'élément nucléaire disponibles dans les bases de données. A priori, les raies du vanadium à 411,17 nm et à 313,43 nm ne seraient pas interférées par l'uranium contrairement aux raies à 309,31 nm et 310,21 nm. Pour les autres raies d'émission de l'élément d'intérêt, aucune information ne peut être inscrite dans ce tableau car il n'y a pas de données spectroscopiques disponibles en-dessous de 250 nm pour l'élément uranium (ni pour le plutonium d'ailleurs !).

Raies d'émission Vanadium (nm)	Titane	Acier inoxydable 316L	Aluminium	Uranium
309,31	✓	✗ (Cr)	✗	✗
411,17	✓	✓	✓	✓
310,21	✓	✗ (Ni)	✓	✗
313,43	✓	✗ (Cr)	✓	✓
133,10	✓	✗ (Cr)	✓	?
199,65	✓	✗ (Mn)	✓	?
239,36	✓	✓	✓	?
163,49	✓	✗ (Fe)	✓	?

Tableau 21 : Classement des raies d'émission de l'élément vanadium suivant l'Eq. 6 par ordre d'intérêt décroissant pour la matrice Titane et comparaison avec les matrices acier inoxydable et aluminium. La dernière colonne indique les interférences théoriquement possibles entre le vanadium et l'uranium.

Cette méthode de sélection a été appliquée à tous les éléments d'intérêt. Les raies sélectionnées pour l'analyse quantitative et leurs données spectroscopiques sont réunies dans le Tableau 22.

Eléments	Longueur d'onde (nm)	gA ($\cdot 10^8$) s ⁻¹	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)
Vanadium	411,17	10,1	2425	26738
Nickel	231,60	23	8394	51558
Fer	239,56	25,9	385	42115
Chrome	283,56	24	12496	47752
Manganèse	294,92	13,7	9473	43371

Tableau 22 : Raies spectrales sélectionnées pour l'analyse quantitative et leurs données spectroscopiques [208].

Aucune raie VUV ne peut être utilisée pour les quatre matrices étudiées en raison des interférences entre les différents éléments composant les étalons. Néanmoins, l'emploi de ce domaine de longueurs d'onde pour l'analyse de matériaux nucléaires reste toujours intéressant. Cette étude devra donc être renouvelée avec ces matériaux.

V.4. Optimisation du signal analytique

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, un système LIBS-VUV est composé d'un laser, d'un système de focalisation, d'une enceinte sous vide, d'un système de collecte de la lumière émise et de détection. Chaque élément de ce montage peut avoir une influence sur le signal analytique. L'objectif de cette section est de définir les conditions expérimentales optimales pour l'analyse quantitative de toutes les matrices étudiées.

V.4.a. Paramètres influents

Le laser est l'élément principal du montage expérimental puisqu'il permet l'ablation et la création du plasma ; il a déjà été montré que ses spécifications et ses caractéristiques ont une influence majeure sur le signal LIBS [210, 194]. Nous avons vu au cours du chapitre précédent que la masse ablatée est supposée être le paramètre affectant le plus le signal et qu'elle était principalement influencée par l'énergie du laser et le nombre de tirs. Pour le montage LIBS-VUV, les caractéristiques du laser étant fixes (longueur d'onde, durée d'impulsion, taux de répétition), les paramètres que nous étudierons pour optimiser le signal analytique sont donc l'énergie par impulsion et le nombre de tirs laser. Le système de focalisation est fixe mais la distance entre la lentille de focalisation et la surface de l'échantillon peut néanmoins être ajustée autour du plan focal image pour affiner l'éclairement afin d'optimiser le signal analytique [210, 116]. Pour rester dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude sur l'ablation laser et la détermination de l'efficacité d'ablation, qui ont été réalisées dans le plan focal de la lentille, la distance lentille – surface est ici fixe. Ainsi, il sera possible d'utiliser les données obtenues précédemment pour l'étude sur le transfert d'étalonnage par exemple.

L'environnement de l'échantillon a aussi une influence sur la masse ablatée et par conséquent sur l'intensité du signal. Cela a également été étudié par plusieurs auteurs [211, 212, 213]. En effet, le signal peut varier en fonction de la nature du gaz ambiant et de sa pression.

L'homogénéité de l'échantillon peut aussi influencer l'intensité du signal [210]. En LIBS, pour un échantillon donné, nous supposons que la composition élémentaire du plasma est représentative de la composition de cet échantillon. Si celui-ci est hétérogène en éléments

d'intérêt, le plasma le sera également en fonction soit du nombre de tirs (hétérogénéité en profondeur) soit d'un site d'ablation à un autre (hétérogénéité de surface).

Enfin, le second paramètre affectant le signal analytique est la température du plasma. Cette dernière peut être dans une certaine mesure optimisée en ajustant les paramètres du système de détection (porte et délai d'acquisition) [175] ou en jouant là encore sur l'éclairement. Ces paramètres ne peuvent pas être ajustés dans notre cas puisque le détecteur du montage expérimental n'est pas intensifié et que le système de collecte de l'émission lumineuse est fixe. Les facteurs à optimiser sont donc ceux du spectromètre VUV et de la caméra CCD.

V.4.b. Mise en œuvre

L'optimisation du signal analytique a été réalisée avec un échantillon de cuivre pur et un étalon certifié de Titane (BSTSU-1) dans le vide. Pour les différentes expériences, l'énergie laser est mesurée tir à tir. La moyenne et l'écart-type obtenus sont alors indiqués pour chaque facteur étudié. La pression du spectromètre VUV est de $(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ mbar (valeur moyenne calculée sur les différentes expériences). La largeur et la hauteur de la fente d'entrée du spectromètre sont respectivement de 100 μm et de 10 mm. Ces dimensions permettent d'avoir un spectre de bonne qualité avec une résolution de 0,017 nm à 200 nm (FWHM). Les autres conditions expérimentales sont spécifiées pour chaque facteur étudié.

Le traitement des spectres acquis a consisté dans un premier temps à soustraire le fond électronique de la caméra CCD (aussi nommé *dark*). Pour cela, celui-ci est enregistré avant chaque spectre brut et dans les mêmes conditions expérimentales mais en isolant le système de détection pour empêcher les photons d'arriver sur le capteur CCD.

Tous les spectres présentés dans ce chapitre correspondent à :

$$S = S_{\text{brut}} - S_{\text{dark}}$$

Le signal net d'une raie d'émission est quant à lui donné selon la relation :

$$S_{\text{net}} = I - F$$

où I et F sont respectivement l'intensité de la raie d'émission et le fond du spectre S .

Dans la pratique, le traitement des spectres est réalisé avec le logiciel ORIGIN. Après soustraction du fond électronique, le fond spectral est défini manuellement directement sur le spectre S . Pour cela, quinze points liés par une ligne de base sont répartis sur ce spectre au niveau du fond. Le fond spectral est ensuite soustrait du spectre S . Sur le spectre S_{net} ainsi obtenu, des bornes encadrant la raie d'intérêt sont définies. L'intensité maximale de la raie est alors déterminée dans ces bornes, c'est le signal net (paragraphe V.5.a.i).

V.4.c. Ablation laser

V.4.c.i. Influence du nombre de tirs

Pour cette expérience, un échantillon de cuivre pur est utilisé ce qui permet d'avoir une continuité avec l'étude précédente sur l'ablation laser (Chapitre IV).

L'énergie du laser est fixée égale à $(4,94 \pm 0,05)$ mJ et la pression dans l'enceinte à vide est de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar. Les paramètres d'acquisition de la caméra CCD sont un temps d'exposition de 5 ms et un facteur de conversion de 0,14 coups/électron. Cinq spectres sont enregistrés pour différents nombres de tirs et le signal net de la raie de cuivre à 197,99 nm est déterminé. Le volume des cratères obtenus est également mesuré à l'aide du profilomètre optique.

La Figure 53 présente le signal net (points rouges) et le volume ablaté (points bleus) en fonction du nombre de tirs laser. Les barres d'erreur sont déterminées à partir de l'écart-type sur les 5 répliques.

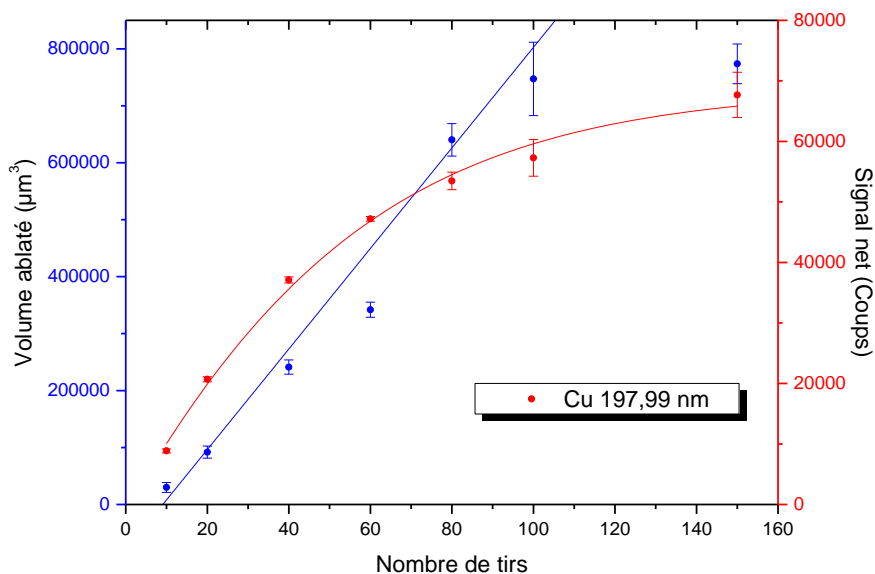


Figure 53 : Volume ablaté (en bleu) et signal net de la raie de cuivre à 197,99 nm (en rouge) en fonction du nombre de tirs à $E = (4,94 \pm 0,05)$ mJ et à $P = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar. Les barres d'erreurs correspondent à ± 1 écart-type calculé sur les 5 répliques.

Dans la gamme de tirs laser étudiée, le signal net augmente approximativement linéairement jusqu'à 60 tirs laser puis son évolution est plus lente. En ce qui concerne le volume ablaté, son augmentation est approximativement linéaire jusqu'à 80 tirs laser (malgré la donnée à 60 tirs moins élevée pour une raison non identifiée) puis celui-ci sature. Cette tendance a déjà été observée lors de l'étude précédente (paragraphe IV.3.c). La différence réside dans le fait que la saturation apparaît à partir d'un nombre de tirs plus élevé dans le vide comparé à la pression atmosphérique. Les raisons de cette saturation sont les mêmes que celles citées pour la pression atmosphérique, c'est-à-dire un confinement du plasma à l'intérieur du cratère pouvant impliquer une augmentation de l'absorption du laser par le plasma et également une modification de la propagation du faisceau laser vers la surface. Ces phénomènes limitent l'efficacité d'ablation, ce qui peut expliquer aussi l'origine de la lente évolution du signal après 80 tirs. Ce confinement étant moins important dans le vide qu'à pression atmosphérique, les phénomènes à l'origine de la saturation apparaissent alors plus tard.

Par conséquent, le nombre de tirs laser par site d'ablation peut être compris entre 10 et 60 tirs pour l'analyse quantitative par LIBS-VUV.

V.4.c.ii. Influence de l'énergie par impulsion

Le comportement du signal net en fonction de l'énergie par impulsion a ensuite été étudié. Pour cela, l'étalon certifié de titane BSTSU-1 est utilisé. Cet étalon a été choisi en raison de sa concentration en vanadium (4,12 % massique) et en aluminium (6,11 % massique). En effet, il est plus simple de travailler avec une teneur en élément d'intérêt largement supérieure à la limite de détection pour l'optimisation. De plus, du fait que l'aluminium soit un élément majeur de l'étalon titane, nous pouvons étudier les interférences spectrales pour deux matrices (titane et aluminium) avec une seule série de mesures.

Une série de cinq spectres est enregistrée pour différentes valeurs d'énergie par impulsion. Les paramètres d'acquisition sont un temps d'exposition de 5 ms et un facteur de conversion de 0,14 coups/électron. Le nombre de tirs laser est fixé à 50 et la pression dans l'enceinte d'analyse est de $8 \cdot 10^{-6}$ mbar. Deux fenêtres spectrales sont observées, la première est centrée sur 311,20 nm et la seconde sur 163,49 nm. Ainsi, trois raies de vanadium peuvent être étudiées, deux d'entre elles appartiennent au domaine UV (VII 310,21 nm ; VII 313,49 nm) et la troisième au domaine VUV (VII 163,49 nm) (Figure 54).

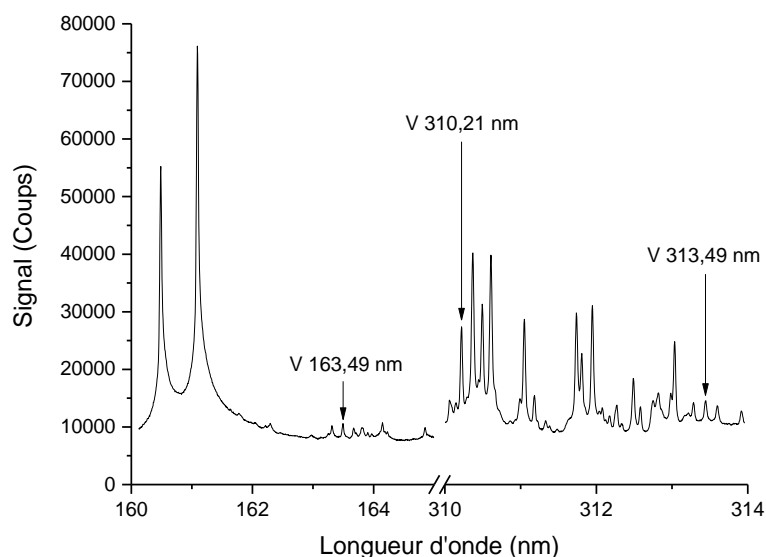


Figure 54 : Spectre de l'étalon certifié de Titane BSTSU-1 avec indexation des trois raies d'émission du vanadium.

La Figure 55 présente le signal net des trois raies d'émission du vanadium en fonction de l'énergie par impulsion. Les barres d'erreur sont déterminées à partir de l'écart-type sur les 5 répliques.

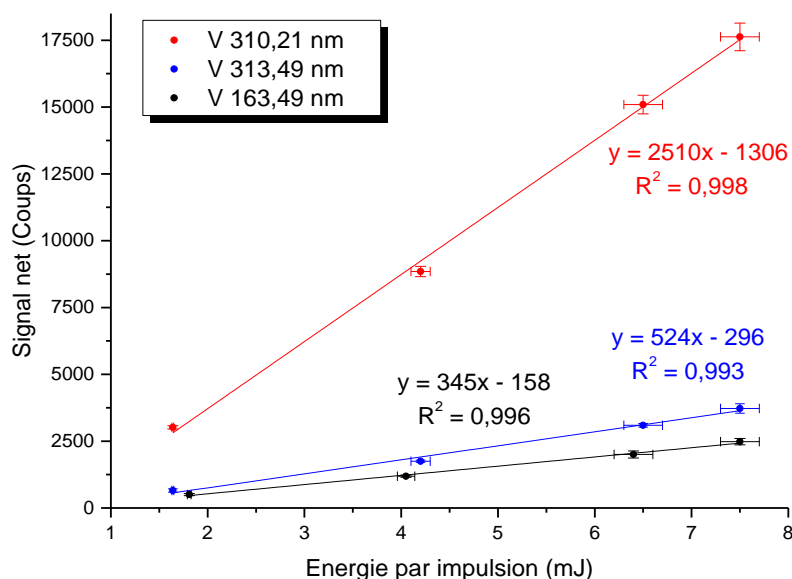


Figure 55 : Signal net de trois raies d'émission du vanadium en fonction de l'énergie par impulsion laser. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 5 répliques).

Dans la gamme d'énergie étudiée, le signal augmente linéairement pour les trois raies d'émission observées. La Figure 55 montre que l'énergie du laser doit être au maximum de la gamme étudiée afin d'obtenir un signal maximal. Ces résultats montrent également que la proportionnalité entre le signal analytique et l'énergie par impulsion est cohérente avec celle observée entre le volume ablaté et l'énergie du laser et ce, jusqu'à 7,5 mJ et sous vide (Chapitre IV).

Cette figure montre également que la raie d'émission à 310,21 nm est plus intense que les deux autres. Le RSD sur le signal de cette raie a été calculé, il est inférieur à 2,5 % pour les quatre valeurs d'énergie ce qui est très satisfaisant. En ce qui concerne les RSD sur le signal des deux autres raies d'émission, ils sont plus élevés et peuvent atteindre 10 %. L'intensité du signal obtenue étant faible, cette forte incertitude est donc principalement due au bruit de photons. Cependant, en accumulant davantage de signal en multipliant le nombre de sites d'ablation par exemple, il est possible d'améliorer la répétabilité sur l'intensité du signal et donc de réduire le RSD.

V.4.d. L'échantillon et son environnement

V.4.d.i. Influence de la pression

L'influence de la pression dans l'enceinte d'analyse sur le signal VUV est évaluée avec l'étalon titane BSTSU-1 ; les paramètres d'acquisition sont identiques aux précédents. L'énergie par impulsion est de $(4,2 \pm 0,2)$ mJ et l'acquisition est faite sur 50 tirs laser. La pression de départ dans la chambre d'analyse est de $8 \cdot 10^{-6}$ mbar. Cette pression est ajustée à l'aide de la vanne papillon et du robinet de remise à la pression atmosphérique (paragraphe III.4). Un spectre par palier de pression est alors enregistré. La fenêtre spectrale est choisie dans le domaine de longueurs d'onde appartenant au VUV et est donc centrée à 149 nm. Cette fenêtre permet d'observer trois raies d'émission du titane de différentes intensités.

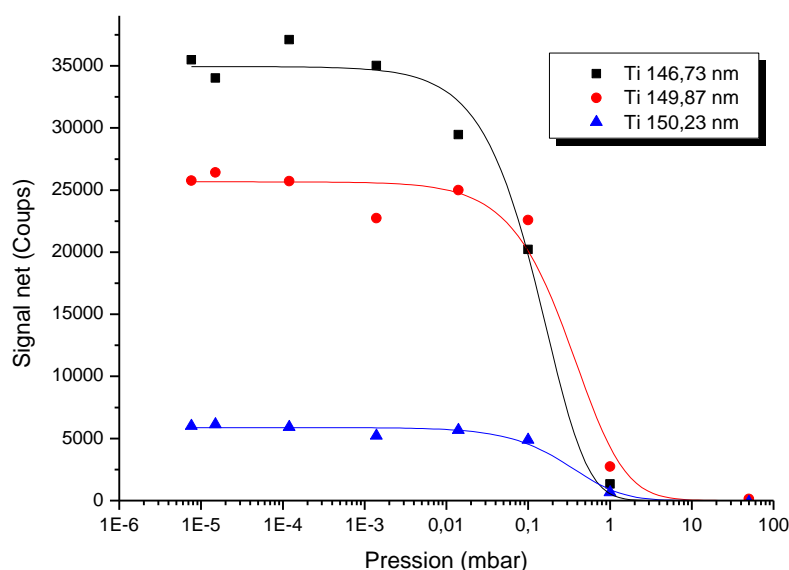


Figure 56 : Signal net de trois raies d'émission du titane dans le domaine spectral VUV en fonction de la pression de la chambre d'analyse. L'axe des abscisses est logarithmique.

La Figure 56 montre l'influence de la pression sur les raies d'émission se trouvant dans le domaine VUV. Le signal VUV est raisonnablement stable entre 10^{-5} et 10^{-3} mbar puis diminue fortement jusqu'à devenir nul vers 10 mbar. Ceci est dû à la présence de l'oxygène de l'air qui est suffisante à de telles pressions pour absorber partiellement puis totalement les rayonnements VUV aux longueurs d'onde étudiées. Par conséquent, l'analyse quantitative par LIBS-VUV doit être réalisée à une pression comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} mbar.

V.4.d.ii. Homogénéité des étalons certifiés

L'hétérogénéité des matériaux peut entraîner une variabilité des mesures engendrant ainsi une mauvaise corrélation du signal avec la concentration moyenne de l'élément analysé. La LIBS étant une technique d'analyse de surface, seule la surface d'échantillon correspondant à la taille du spot laser sur celui-ci est analysée. Les échantillons solides peuvent présenter une hétérogénéité de distribution spatiale des espèces. Si la surface analysée a une composition représentative de celle de l'échantillon, nous pouvons donc considérer que celui-ci est homogène par rapport à l'échantillonnage effectué par ablation laser. Dans le cas d'une hétérogénéité distribuée en profondeur dans le matériau, celle-ci peut être évaluée en fonction du nombre de tirs laser. Une couche d'oxydation à la surface des métaux peut aussi être considérée comme une hétérogénéité et son élimination est alors obtenue par polissage de la surface avant analyse ou par des pré-tirs laser (couramment nommés tirs de nettoyage).

La détermination de l'homogénéité d'un échantillon peut être réalisée par différents moyens. Par exemple, une technique utilisée par Unnikrishnan et al. [214] pour détecter des hétérogénéités a consisté à tester plusieurs zones sur la surface de l'échantillon. Puis l'intensité du signal est comparée entre les différentes zones et ce, pour tous leurs étalons. L'homogénéité peut aussi être estimée en comparant statistiquement deux méthodes d'échantillonnage comme cela a été fait par Trejos et al. [215] et Arroyo et al. [216]. Ces auteurs ont ainsi utilisé le test non paramétrique de Wilcoxon-Mann-Whitney pour la comparaison de leurs deux échantillonnages.

Dans notre cas, l'homogénéité des étalons certifiés a aussi été évaluée par le test statistique présenté par les auteurs précédents. Cependant, il est appliqué à une méthode d'échantillonnage différente de celle décrite dans leurs expériences. En effet, deux séries de 10 spectres obtenus lors de l'analyse quantitative pour un élément et une matrice donnés (paragraphe V.5) ont été comparés. Les 10 spectres de la première série sont des spectres successifs pris au centre de la matrice de points et ceux de la seconde série sont pris au hasard pendant l'acquisition des spectres. La surface ainsi testée avec 10 spectres pris au hasard est de 16 mm^2 (20×20 cratères espacés de $0,2 \text{ mm}$) et elle est de l'ordre de $0,4 \text{ mm}^2$ ($0,2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) pour les 10 spectres groupés au centre de la matrice. Le test de Wilcoxon-Mann-Whitney est ensuite appliqué avec un niveau de confiance de 95 %. Les étalons testés peuvent donc être considérés comme homogènes sur l'échantillonnage effectué.

V.4.e. Le système de détection

L'influence de la durée d'exposition de la caméra CCD (ou porte d'acquisition) sur le signal analytique est étudiée. Notre détecteur a une valeur minimale pour ce paramètre de $1 \mu\text{s}$. Par conséquent, la gamme étudiée a débuté par cette durée d'exposition. Les autres conditions expérimentales sont identiques à celles du paragraphe V.4.c (influence de l'énergie laser). La pression de l'enceinte d'analyse est de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ et l'énergie par impulsion est estimée égale à $(2,8 \pm 0,2) \text{ mJ}$.

La Figure 57 présente le signal net de trois raies d'émission du vanadium ($163,49 \text{ nm}$; $310,21 \text{ nm}$ et $313,43 \text{ nm}$) en fonction du temps d'exposition de la caméra CCD.

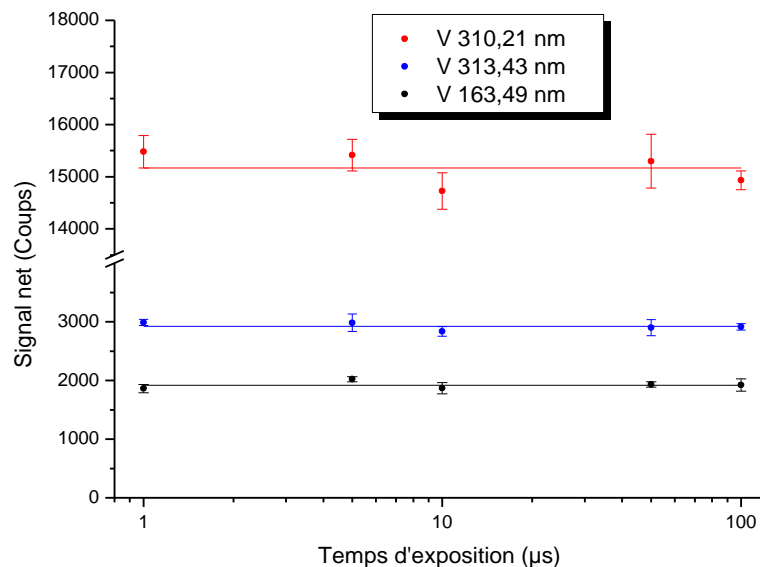


Figure 57 : Signal net de trois raies d'émission du vanadium en fonction du temps d'exposition de la caméra CCD. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (déterminé sur les 5 répliques). L'échelle des abscisses est logarithmique.

La Figure 57 montre que le signal net est constant sur la gamme de durée d'exposition étudiée. Nous pouvons alors en déduire que le plasma a une durée de vie dans le vide inférieure à $1 \mu\text{s}$. Une exposition plus longue que la durée de vie du plasma rajoute

normalement du bruit mais celui-ci semble négligeable par rapport à celui du plasma. Une augmentation du temps d'exposition n'a donc pas d'influence sur les spectres relevés.

La taille de l'image d'un plasma sous vide sur la fente d'entrée du spectromètre est nettement supérieure à la hauteur de la fente. Par conséquent, une intégration sur la hauteur totale de la caméra CCD (400 lignes) permet d'obtenir un maximum de signal. Cela a aussi pour conséquence d'accroître le temps de lecture. Cependant, cette durée est suffisamment courte (~ 8 ms) pour être comprise entre deux impulsions laser ($\Delta t = 50$ ms pour une fréquence de tir du laser de 20 Hz).

V.4.f. Conditions expérimentales optimales

L'optimisation du signal analytique sur une matrice titane a permis de définir les conditions expérimentales à appliquer lors de l'analyse quantitative des quatre matrices non nucléaires (titane, cuivre, aluminium et acier inoxydable) par LIBS-VUV. Elles sont regroupées dans le Tableau 23.

Nombre de tirs laser par cratère	10 tirs
Energie par impulsion	5,5 mJ
Pression de l'enceinte sous vide	10^{-3} mbar
Taille de la fente d'entrée	100 μm \times 10 mm
Temps d'exposition	10 μs
Taille de la zone de lecture CCD	1320 \times 400
Gain de la caméra CCD	1,06 e ⁻ /ADU
Echantillonnage	20 \times 20 points (cratères)
Pas d'échantillonnage	0,2 mm selon les axes X et Y

Tableau 23 : Conditions expérimentales optimales pour l'analyse quantitative des quatre matrices par LIBS-VUV.

Le nombre de tirs par site d'ablation est fixé à 10 tirs en raison de l'efficacité d'ablation de l'aluminium. En effet, celle-ci est plus élevée que celle du cuivre (paragraphe IV.4.a) et la saturation observée sur la Figure 53 pourrait donc intervenir pour un nombre de tirs plus faible dans le cas de la matrice d'aluminium. Dans ce cas, l'augmentation du signal pourra être assurée par la multiplication des sites d'ablation.

Lors des analyses, l'atténuateur variable est réglé de façon à obtenir une énergie laser de 5,5 mJ (~ 75 GW.cm⁻²). Cette valeur a été choisie pour nous laisser une marge de correction en cas de dérive de l'énergie du laser.

La pression à l'intérieur de l'enceinte sous vide est ajustée à 10^{-3} mbar pour gagner du temps lors du pompage. Pour atteindre cette pression, le pompage dure approximativement 50 – 60 min (il faut plus d'une heure pour obtenir une pression de 10^{-5} mbar). On notera que ce temps peut être réduit lorsque l'enceinte ainsi que les équipements à l'intérieur ont été dégazés par une précédente mise sous vide.

Le temps d'exposition de la caméra CCD est fixé à 10 μs pour ne pas être à la limite des capacités du détecteur, sachant que nous n'avons pas mis en évidence de différence significative entre 1 et 10 μs d'exposition sur l'intensité et le bruit du signal. Le gain de la caméra CCD est réglé à la valeur maximale (1,06 e⁻/ADU) correspondant à un facteur de conversion de 0,94 coups/e⁻ afin d'avoir le plus de signal possible. Les autres paramètres permettent d'avoir des spectres suffisamment résolus ($\lambda/\Delta\lambda \sim 12000$) avec un signal intense.

Pour les acquisitions, la fenêtre spectrale est centrée sur la longueur d'onde de l'élément d'intérêt.

Enfin, la surface des étalons certifiés est polie avant les expériences pour éliminer la couche d'oxydation.

V.5. Analyse quantitative d'alliages métalliques

Les quatre matrices métalliques (titane, cuivre, aluminium et acier inoxydable) sont analysées par LIBS-VUV afin de quantifier les éléments d'intérêt et ainsi déterminer les performances analytiques du montage expérimental. Sur les cinq éléments choisis au début de l'étude, quatre ont pu être étudiés complètement dans le temps imparti de la thèse (nickel, vanadium, fer et manganèse).

Un spectre est acquis pour chaque cratère de la matrice de points. Au total, nous avons donc un jeu de données de 400 spectres bruts pour chaque élément et chaque étalon analysés. Le fond électronique de la caméra CCD est également enregistré dans les mêmes conditions expérimentales avant les spectres bruts. L'énergie par impulsion ainsi que la pression de l'enceinte d'analyse et du spectromètre sont mesurées lors des étalonnages.

V.5.a. Traitement de données

V.5.a.i. Les spectres

Comme lors de l'optimisation du signal, la première étape du traitement de données pour l'analyse quantitative a consisté à soustraire le fond électronique de la caméra CCD des spectres bruts.

Le traitement de données a ensuite reposé sur l'identification des valeurs aberrantes et à leur retrait du jeu de spectres. En effet, parmi les 400 spectres bruts, les raies d'émission étaient plus ou moins intenses d'un spectre à l'autre en raison notamment de la fluctuation de l'énergie tir à tir du laser. Afin d'estimer l'ampleur de la variation sur l'ensemble des spectres, une analyse statistique a été mise en place à travers l'utilisation de diagrammes en boîte (aussi appelés "boîtes à moustaches"). Pour ce faire, une raie spectrale appartenant généralement à la matrice est sélectionnée et son intensité est relevée sur les 400 spectres. Cet ensemble de données a ensuite été traité statistiquement. Habituellement, les boîtes à moustaches servent à comparer graphiquement sur un même critère deux séries de données. Néanmoins, elles peuvent aussi servir à identifier les valeurs aberrantes dans un jeu de données. La Figure 58 donne un exemple de diagramme en boîte. 50 % des valeurs appartiennent à la boîte ; les moustaches quant à elles délimitent les valeurs adjacentes et représentent 49,3 % des valeurs. Les 0,7 % restants correspondent aux valeurs aberrantes et celles-ci sont alors situées au-delà des moustaches [217]. Il s'est avéré qu'après le rejet des valeurs aberrantes, le nombre de spectres restants n'était pas le même pour tous les jeux de données, avec un minimum atteint à 360 spectres. Il a donc été décidé d'écarter systématiquement 10 % des spectres pour la suite du traitement (soit 40 spectres dont les valeurs aberrantes font partie).

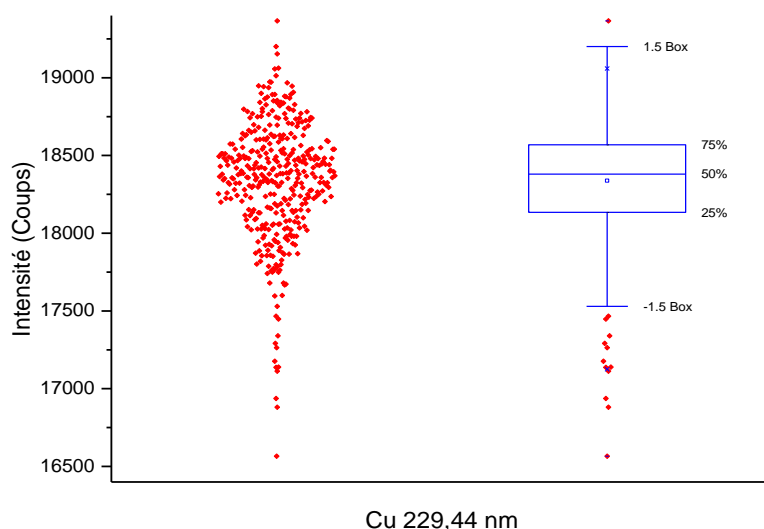


Figure 58 : A gauche sont représentées les 400 valeurs d'intensité de la raie d'émission du cuivre à 229,44 nm (étalon certifié de cuivre CT2). A droite est présentée la "boîte à moustaches" construite à partir des données de gauche.

Puis les 360 spectres ont été sommés de façon à obtenir quatre spectres (considérés comme des répliques) avec une intensité suffisante pour l'analyse quantitative des éléments d'intérêt. Les raies d'émission ont été ajustées par un profil de Voigt³⁵ qui est le produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne [159]. Le signal net est alors obtenu pour les quatre répliques et la répétabilité sur ce signal est calculée à partir de la valeur moyenne et de l'écart-type sur ces répliques (paragraphe V.4.b).

V.5.a.ii. Les courbes d'étalonnage

➤ Etalonnage direct :

Le signal net moyen est représenté en fonction de la concentration en élément (donnée en pourcentage massique). Les données expérimentales sont ensuite ajustées par une loi linéaire du type : $y = ax + b$ où les coefficients a et b et leur incertitude sont déterminés par la méthode des moindres carrés.

Le coefficient de corrélation R^2 et le paramètre $\chi^2_{réduit}$ sont également donnés [218]. Le premier paramètre est très souvent utilisé pour refléter la tendance à la linéarité. Cependant, ce paramètre n'est certainement pas un bon indicateur de la linéarité puisqu'il indique une corrélation entre les données expérimentales [104]. En pratique, il est presque toujours proche de 1. Le second paramètre est un bon critère pour décider si les données expérimentales et leurs incertitudes s'accordent avec une régression linéaire. Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$\chi^2_{réduit} = \frac{\chi^2}{n - 2}$$

³⁵ La fonction de Voigt utilisée avec le logiciel ORIGIN est donnée à titre informatif :

$$y = y_0 + A \frac{2 \ln 2 W_L}{\pi^{3/2} W_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{W_L}{W_G} \right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_c}{W_G} - t \right)^2} dt$$

avec y_0 l'offset, A l'amplitude de la raie d'émission, x_c le centre de la raie, W_G la largeur à mi-hauteur de la raie gaussienne et W_L la largeur à mi-hauteur de la raie lorentzienne.

Où

$$\chi^2 = \sum_i^n \frac{(y_i - (ax_i + b))^2}{(\sigma_y^{exp})^2}$$

$n - 2$ est le nombre de degrés de liberté qui est égal au nombre de points mesurés moins le nombre de coefficients déterminés (dans notre cas, a et b). Lors d'un ajustement par les moindres carrés, les coefficients sont optimisés de manière à minimiser le paramètre χ^2 .

Lorsque le paramètre $\chi^2_{réduit}$ est de l'ordre de l'unité, les données expérimentales sont en bon accord avec la loi linéaire. Dans le cas où il est nettement supérieur à 1, la loi n'est pas validée ou l'écart-type sur le signal a été sous-estimé. Quand ce paramètre est inférieur à 1, les données peuvent être modélisées par une droite mais il est probable que les incertitudes soient surestimées [218]. Cependant, ce paramètre a aussi ses limites et il peut alors être insuffisant pour valider une régression linéaire. Pour compléter l'étude de la linéarité, les résidus peuvent être tracés et analysés.

Les hyperboles de confiance sont tracées avec une probabilité de 95 %, elles permettent d'estimer les limites de détection (LdD) et de quantification (LdQ) (Figure 59). Cette méthode permet de définir l'incertitude relative sur la mesure à la LdQ qui est d'environ 50 % [219]. Cette méthode a aussi l'avantage de prendre en compte l'incertitude sur la régression linéaire et est donc plus réaliste comparée aux calculs selon les relations suivantes :

$$LdD = 3\sigma_{blanc}/\text{pente} \text{ et } LdQ = 10\sigma_{blanc}/\text{pente} \text{ (où } \sigma_{blanc} \text{ est l'écart-type du blanc).}$$

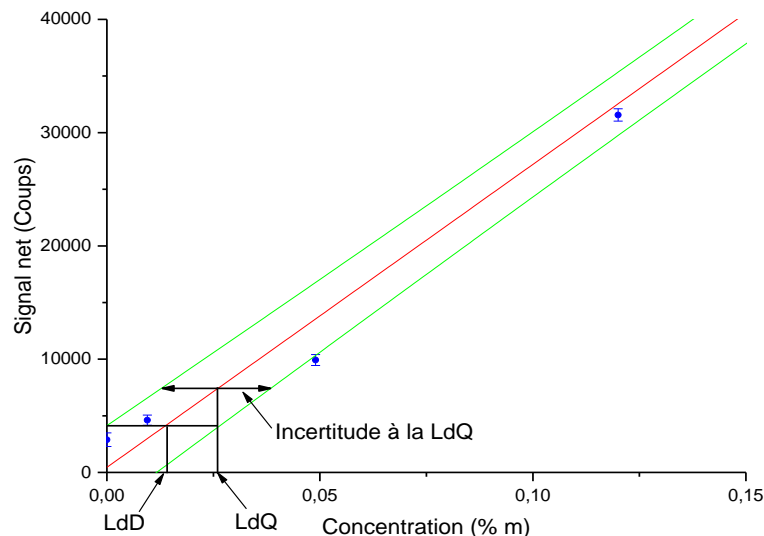


Figure 59 : Détermination des limites de détection (LdD) et de quantification (LdQ) à partir des hyperboles de confiance sur la droite d'étalonnage du nickel dans la matrice cuivre.

➤ Étalonnage interne :

En ce qui concerne cette méthode d'étalonnage, une raie d'émission de chaque matrice a été sélectionnée. Habituellement, celle-ci est choisie d'après son niveau énergétique supérieur (E_k). Il doit être, dans la mesure du possible, similaire à celui de la raie de l'élément afin de négliger la dépendance du rapport des intensités par rapport à la température du plasma [220]. Nous aurons l'occasion de voir au cours des paragraphes suivants que ce critère de sélection n'a pas d'influence sur les étalonnages. La raie d'émission de la matrice doit aussi avoir une intensité suffisante pour négliger le RSD sur le bruit de photons.

Notons qu'en LIBS, la normalisation par une raie de l'élément majeur de la matrice revient physiquement à corriger le signal des fluctuations de masse ablatée d'un étalon à l'autre.

V.5.b. Dosage de l'élément nickel

V.5.b.i. Etalonnage direct

L'élément nickel est dosé dans les matrices de titane, d'aluminium et de cuivre. Les MRC utilisés pour la matrice titane sont BSTSU-1, BSTSU-3, BST80, CRM090A et 271A car ce sont ceux qui possèdent les teneurs en nickel correspondant à la gamme d'intérêt (Tableau 17). Pour les deux autres matrices, tous les étalons ont été analysés. De plus, deux échantillons purs d'aluminium et de cuivre sont considérés comme des blancs pour l'analyse.

La Figure 60 et le Tableau 24 regroupent les trois droites d'étalonnage ainsi que les données issues de la régression linéaire pour cet élément d'intérêt. La pente (coefficient α) correspond à la sensibilité de la raie d'émission dans les différentes matrices étudiées. L'incertitude est estimée à partir des hyperboles de confiance au milieu de la gamme de concentration.

	Titane	Aluminium	Cuivre
RSD sur le signal net	5 – 21 %	5 - 25 % (147)	1 - 10 % (21)
Sensibilité	96950	85540	268160
Incertainitude sur la sensibilité	0,8 %	6,7 %	1,5 %
R²	0,9998	0,9823	0,9991
$\chi^2_{réduit}$	5.10 ⁸	5.10 ⁸	3.10 ⁹
Limite de détection	150 ppm	230 ppm	130 ppm
Limite de quantification	290 ppm	400 ppm	260 ppm
Incertainitude	2,4 %	11 %	2,9 %

Tableau 24 : Résultats pour l'élément nickel dans 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.

Une très bonne linéarité est obtenue pour les matrices titane et cuivre et les coefficients de corrélation (R^2) sont très satisfaisants. Le second paramètre semble indiquer que l'écart-type sur le signal net a été sous-estimé. En ce qui concerne la matrice aluminium, les écarts entre les points et la droite sont dus aux MRC eux-mêmes. Il s'agit a priori d'un effet de matrice. En effet, le Tableau 18 montre des variations pour la teneur en aluminium pouvant affecter la quantité de matière ablatée d'un étalon à l'autre.

D'après le Tableau 24, la répétabilité sur le signal net est comprise entre 5 et une vingtaine de pourcents pour les matrices titane et aluminium. Elle est nettement meilleure pour la matrice cuivre. Ces dernières valeurs sont comparables à celles rapportées dans la littérature [221, 222, 106]. Généralement, elles peuvent être attribuées à la fluctuation de l'énergie du laser, aux changements de l'état de surface de l'échantillon entre les tirs laser ou encore au bruit de photons quand l'intensité du signal est en-dessous d'un certain seuil. L'incertitude relative sur la sensibilité est également très bonne pour les matrices titane et cuivre. Celle pour l'aluminium est certes légèrement plus élevée que les deux autres mais reste acceptable.

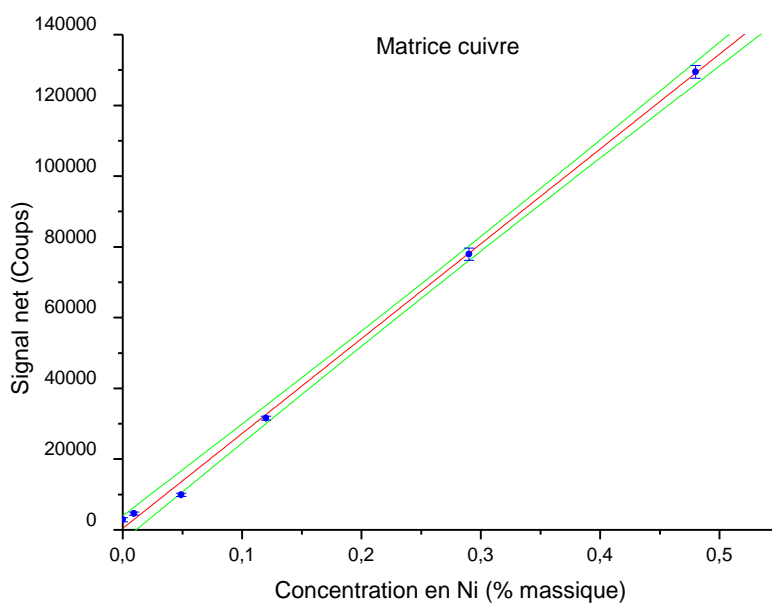
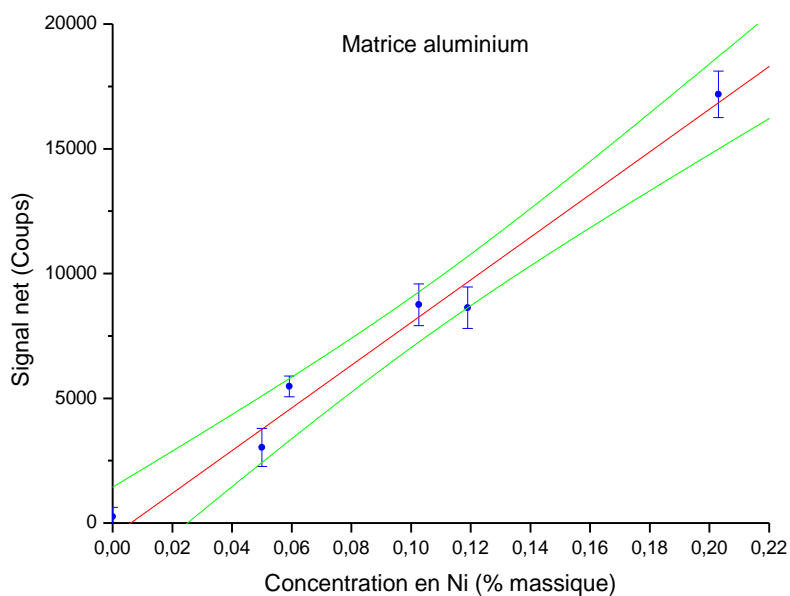
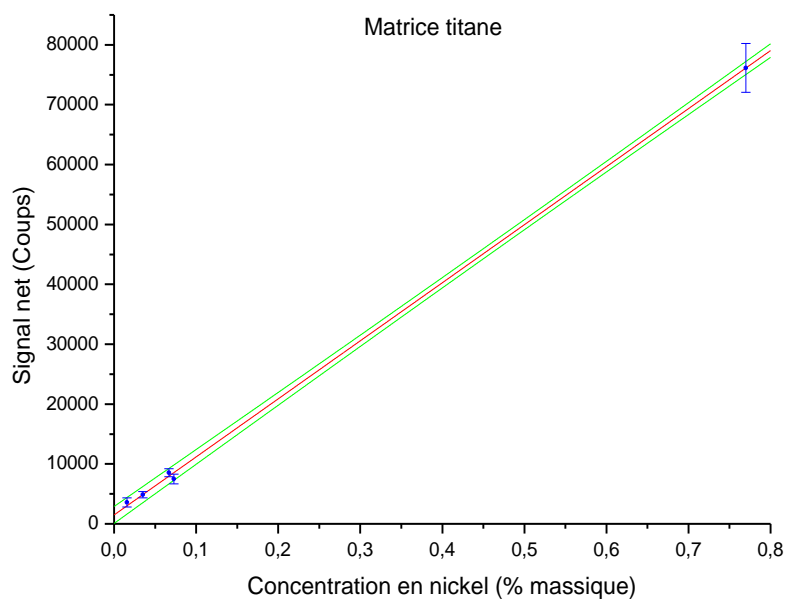


Figure 60 : Droites d'étalonnage de l'élément nickel dans les matrices titane (haut), aluminium (milieu) et cuivre (bas). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur les 4 répliques.

Les limites de détection obtenues pour le nickel sont de l'ordre de grandeur de la centaine de ppm. Elles sont globalement supérieures à celle du Tableau 5 si l'on considère la longueur d'onde à 231,60 nm. Cependant, il est important de noter que dans le cas issu de la littérature, la matrice est un acier inoxydable et les conditions expérimentales sont également très différentes des nôtres, notamment les conditions atmosphériques [106]. Néanmoins, les résultats pour cet élément sont acceptables puisqu'ils sont en accord avec l'objectif fixé qui est, pour rappel, une quantification des éléments d'intérêt entre 500 et 5000 ppm. L'incertitude de mesure est inférieure à 3 % pour les matrices cuivre et titane, ce qui répond également à l'objectif.

V.5.b.ii. Etalonnage interne

Certaines performances peuvent être améliorées en réalisant un étalonnage interne, notamment dans le cas de l'aluminium. Les raies d'émission des matrices sont : Ti 232,62 nm ; Al 232,15 nm et Cu 229,44 nm.

Le Tableau 25 regroupe les données spectroscopiques de ces raies d'émission ainsi que celles de l'élément nickel. Nous pouvons remarquer que les raies Al I et Cu II ont un niveau énergétique supérieur sensiblement différent de celui de la raie nickel étudiée. Etant donnée la largeur de la fenêtre spectrale (4 à 6 nm selon λ), une raie d'émission de référence avec un tel critère n'est pas toujours disponible à proximité. Dans ce cas, nous prenons une raie de la matrice ayant une intensité similaire ou supérieure à celle de la raie de l'élément. Concernant la raie du cuivre, les bases de données n'indiquent aucune valeur pour le paramètre gA .

Raies d'émission	Longueur d'onde (nm)	gA ($\cdot 10^8$) s ⁻¹	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)
Ti II	232,62	$3 \cdot 10^{-3}$	9364	52339
Al I	232,15	8,2	29143	72204
Cu II	229,44	-	22847	66419
Ni II	231,60	23	8394	51558

Tableau 25 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et de celle de l'élément nickel [208, 207].

La Figure 61 et le Tableau 26 présentent les droites d'étalonnage de l'élément nickel et leurs données associées obtenues pour l'étalonnage interne. L'incertitude est estimée à partir des hyperboles de confiance au milieu de la gamme du rapport des concentrations. Sur le graphique de la matrice aluminium, la linéarité des points s'est considérablement améliorée. Cela confirme la variation de la masse ablatée d'un étalon à l'autre détectée précédemment. Les hyperboles de confiance se sont également resserrées autour des droites d'étalonnage.

Pour la matrice aluminium, les résultats sont de meilleure qualité que ceux issus de l'étalonnage direct. Par exemple, l'incertitude relative sur la sensibilité et l'incertitude sur la mesure sont divisées par un facteur d'environ 2. Le $\chi^2_{réduit}$ est très inférieur à 1 ce qui peut indiquer une surestimation des incertitudes sur les différents paramètres de la régression linéaire.

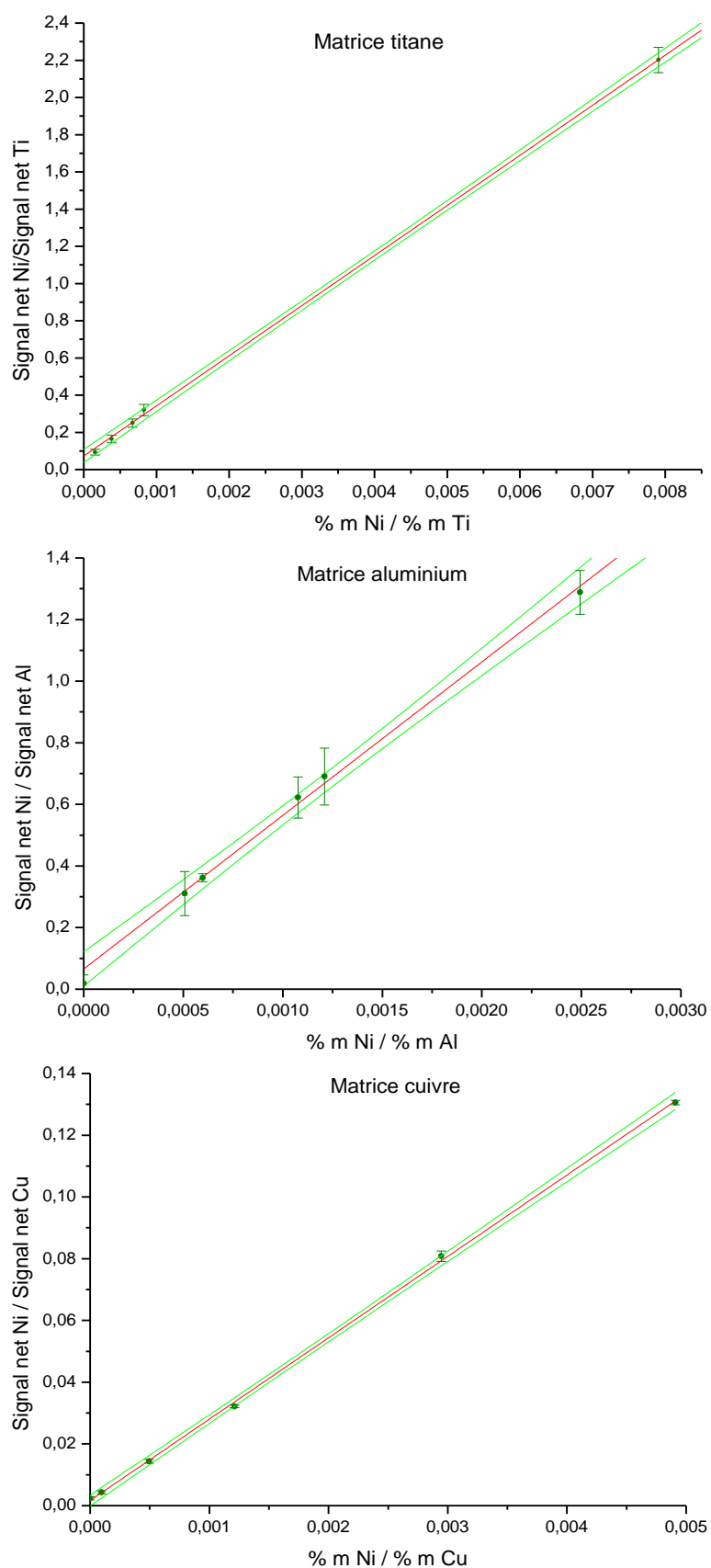


Figure 61 : Droites d'étalonnage de l'élément nickel par méthode interne dans les matrices titane (haut), aluminium (milieu) et cuivre (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de

l'élément nickel et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).

	Titane	Aluminium	Cuivre
RSD sur $S_{Ni}/S_{matrice}$	3 – 16 %	3 - 23 % (149)	0,5 - 11 % (21)
Sensibilité	270	500	26
Incertitude sur la sensibilité	0,8 %	2,9 %	1,1 %
R^2	0,9998	0,9967	0,9995
$\chi^2_{réduit}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Limite de détection	130 ppm	110 ppm	85 ppm
Limite de quantification	260 ppm	210 ppm	160 ppm
Incertitude	2,4 %	5,2 %	2,1 %

Tableau 26 : Résultats obtenus pour l'étalonnage interne de l'élément nickel dans 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Ni sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massique. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.

Pour la détermination des limites de détection et de quantification, nous avons choisi arbitrairement une concentration égale à 99 % massique pour la matrice afin d'obtenir des valeurs en ppm et non un rapport. Ces limites sont très nettement inférieures à celles du Tableau 24 pour la matrice aluminium. Pour les deux autres matrices (cuivre et titane), elles sont également plus faibles de quelques dizaines de ppm.

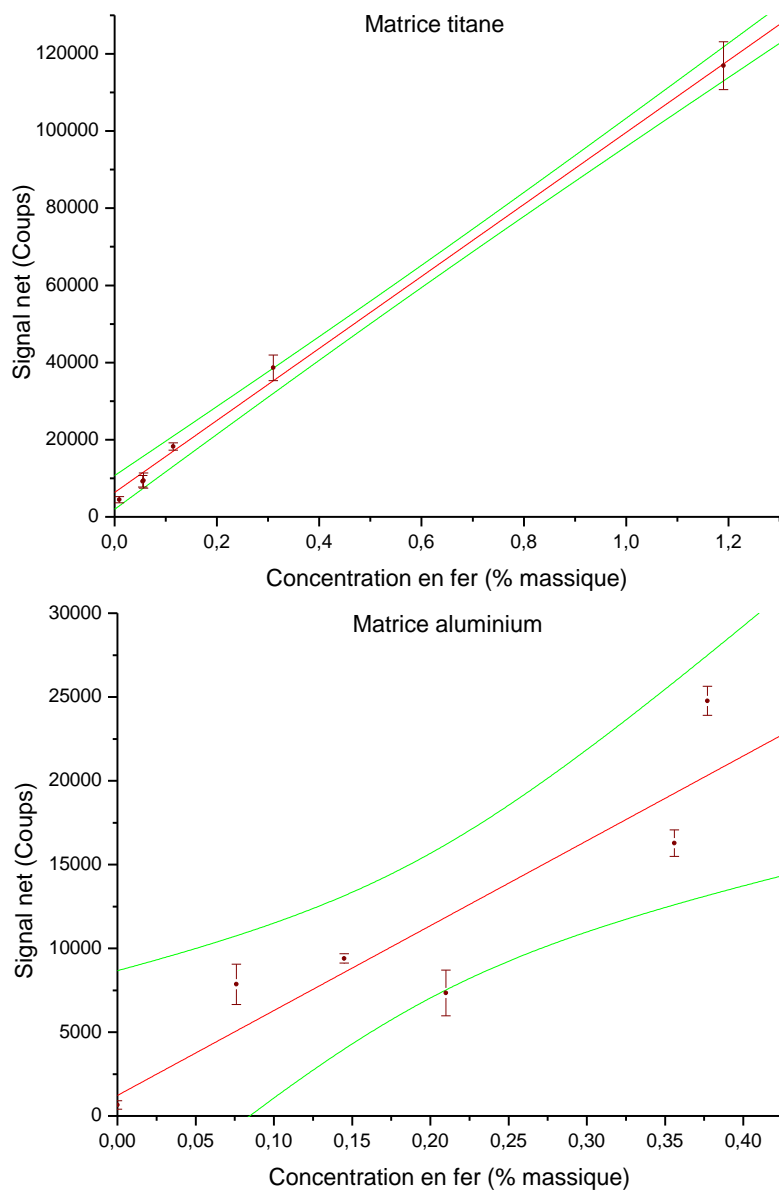
L'étalonnage par la méthode interne a significativement amélioré la qualité de la droite d'étalonnage de l'élément nickel dans la matrice aluminium et a corrigé les variations de matière ablatée. Nous pouvons également remarquer que ce choix de la raie d'émission de la matrice à l'aide de son niveau énergétique supérieur ne semble pas influencer sur la qualité de ces étalonnages. Cela indique que pour une matrice donnée, les variations de la température du plasma n'ont pas une forte influence sur le signal. En ce qui concerne le dosage du nickel dans les matrices titane et cuivre, les droites obtenues par l'étalonnage direct sont de très bonne qualité.

V.5.c. Dosage du fer

V.5.c.i. Etalonnage direct

Cet élément a été quantifié dans les mêmes matrices que précédemment. Les MRC utilisés pour la matrice titane sont BST22, BST26, BST80, CRM090A et 271A (Tableau 17). Pour les deux autres matrices, tous les étalons ont été analysés. Comme pour l'élément nickel, les deux échantillons purs d'aluminium et de cuivre ont été considérés comme des blancs pour l'analyse. Il est rappelé que la raie fer étudiée est à 239,56 nm.

La Figure 62 et le Tableau 27 regroupent les trois droites d'étalonnage ainsi que les données issues de la régression linéaire pour cet élément d'intérêt. L'incertitude est estimée à partir des hyperboles de confiance au milieu de la gamme de concentration.



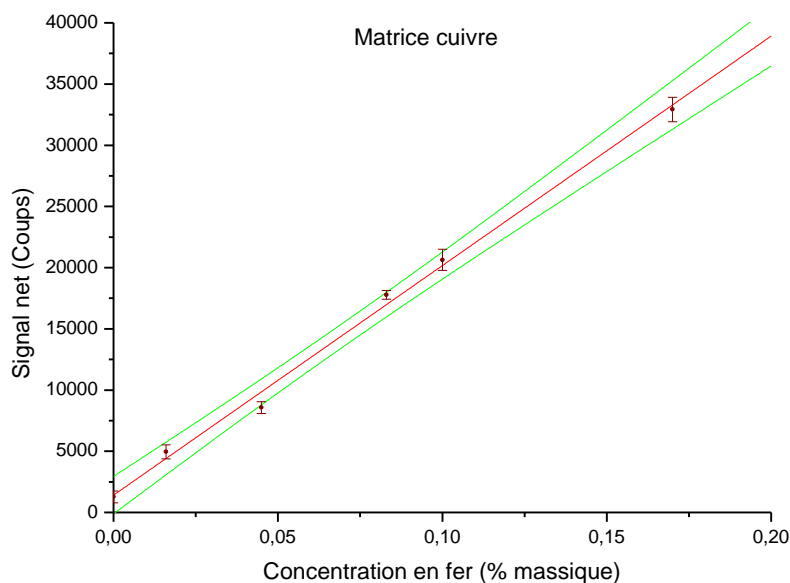


Figure 62 : Droites d'étalonnage de l'élément fer dans les matrices titane (haut), aluminium (milieu) et cuivre (bas). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type calculé sur les 4 répliques.

	Titane	Aluminium	Cuivre
RSD sur le signal net	5 – 21 %	3 - 19 % (38)	2 - 12 % (38)
Sensibilité	93315	49035	186329
Incertitude sur la sensibilité	2,1 %	29 %	2,7 %
R²	0,9982	0,7461	0,9970
$\chi^2_{réduit}$	$2 \cdot 10^{10}$	-	$4 \cdot 10^8$
Limite de détection	470 ppm	2000 ppm	80 ppm
Limite de quantification	900 ppm	3500 ppm	150 ppm
Incertitude	5,4 %	-	6,1 %

Tableau 27 : Résultats pour l'élément fer dans 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.

Une bonne linéarité est obtenue pour les matrices titane et cuivre et les coefficients de corrélation (R^2) sont satisfaisants. Une sous-estimation de l'écart-type sur le signal net est indiquée par le second paramètre. Ce dernier n'a pas pu être calculé sur les données obtenues pour la matrice aluminium par le logiciel. Ceci est sûrement dû aux écarts entre les points et la régression linéaire. Ces écarts sont plus prononcés pour l'élément fer comparé à ceux observés pour l'élément nickel. La variation de la masse ablatée d'un étalon à un autre montrée pour l'élément nickel semble se confirmer avec l'élément fer dans la matrice aluminium.

Les causes éventuelles pour expliquer ces écarts peuvent être une variation de la température du plasma, une variation du rendement d'atomisation dans le plasma ou bien une hétérogénéité en élément fer non détectée par le test statistique. Il est peu probable que la température du plasma soit en cause car les données obtenues pour l'élément nickel sur les mêmes étalons certifiés sont bien corrigées par la normalisation. Pour les autres causes éventuelles, il est difficile de statuer pour l'instant.

D'après le Tableau 27, la répétabilité sur le signal net est comprise entre 2 et une vingtaine de pourcents. L'incertitude relative sur la sensibilité est de l'ordre de 2 % pour les matrices titane et cuivre. Pour la matrice aluminium on peut difficilement parler d'étalonnage

compte tenu de la dispersion des points. Les limites de détection sont assez variables d'une matrice à une autre. La valeur obtenue pour la matrice cuivre est très satisfaisante tandis que les données pour la matrice titane sont plus mitigées. Dans ce dernier cas et par rapport à l'objectif fixé, il est néanmoins possible de faire une analyse quantitative du fer au-delà de 900 ppm et une analyse qualitative en-deçà de cette valeur. L'objectif n'est pas atteint pour la matrice aluminium. L'incertitude est de l'ordre de 5 – 6 % pour les matrices titane et cuivre. Ces valeurs sont correctes mais au-dessus du seuil de 3 %. Elle n'est pas estimée pour la matrice aluminium compte tenu de la mauvaise qualité de l'étalonnage.

V.5.c.ii. Etalonnage interne

Etant donnée l'amélioration apportée par cette méthode d'étalonnage à la quantification du nickel dans la matrice aluminium, nous pouvons supposer qu'il en sera de même pour l'élément fer. Pour ce faire, les raies d'émission choisies pour les matrices sont : Ti 232,62 nm ; Al 232,15 nm et Cu 229,44 nm. Le Tableau 28 regroupe les données spectroscopiques de ces raies d'émission.

Raies d'émission	Longueur d'onde (nm)	gA ($\cdot 10^8$) s ⁻¹	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)
Ti I	237,46	0,3	170	42270
Al I	237,31	5,44	112	42238
Al I	232,15	8,2	29143	72204
Cu II	236,99	-	26265	68448
Fe II	239,56	25,9	385	42115

Tableau 28 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et de celle de l'élément fer [208, 207].

La Figure 63 et le Tableau 29 donnent les droites d'étalonnage de l'élément fer et leurs données associées. L'incertitude est estimée à partir des hyperboles de confiance au milieu de la gamme du rapport des concentrations.

L'étalonnage interne a dégradé la droite de la matrice cuivre. Cette dernière n'est plus linéaire. L'étude des résidus révèle que les points ne se répartissent pas de manière aléatoire autour de la droite et qu'ils semblent plutôt suivre une loi cubique. Cette non-linéarité des données est sans doute fortuite. Pour cette matrice, les performances sont donc moins bonnes qu'avec la méthode d'étalonnage direct.

Les résultats obtenus pour la matrice titane sont corrects. L'incertitude sur la sensibilité ainsi que l'incertitude sur la mesure sont légèrement moins élevées comparée à l'étalonnage direct. Les limites de détection et de quantification sont également plus faibles que précédemment.

	Titane	Aluminium	Cuivre
RSD sur $S_{Fe}/S_{matrice}$	1 – 20 %	4 – 9 % (40)	2 – 10 % (41)
Sensibilité	7,8	509	11
Incetitude sur la sensibilité	2 %	9,8 %	8,2 %
R^2	0,9985	0,9631	0,9736
$\chi^2_{réduit}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-10}$
Limite de détection	340 ppm	800 ppm	260 ppm
Limite de quantification	660 ppm	1300 ppm	440 ppm
Incetitude	4,6 %	15 %	17 %

Tableau 29 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément fer dans les 3 matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Fe sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massique (valeur arbitraire). Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles des blancs analytiques.

En ce qui concerne la matrice aluminium, la raie d'émission de la matrice choisie pour cet étalonnage n'a pas amélioré la droite du paragraphe précédent. Etant donné que le paramètre de sélection des raies de référence n'est pas critique, la raie d'émission à 232,15 nm de l'aluminium utilisée pour l'étalonnage de l'élément nickel est prise en compte pour normaliser la raie de fer (Figure 64). Les résultats obtenus pour cette matrice sont corrects mais deux points continuent de rester à l'écart de la droite de régression. La normalisation par cette raie de référence n'est pas en cause puisqu'elle a très bien corrigé la droite dans le cas du nickel. Par contre, une teneur faussée en fer dans ces deux étalons certifiés peut sans doute être responsable de ces écarts par rapport à la droite d'étalonnage. La teneur en fer de ces deux étalons certifiés devra donc être mesurée par une autre technique analytique afin de vérifier notre hypothèse.

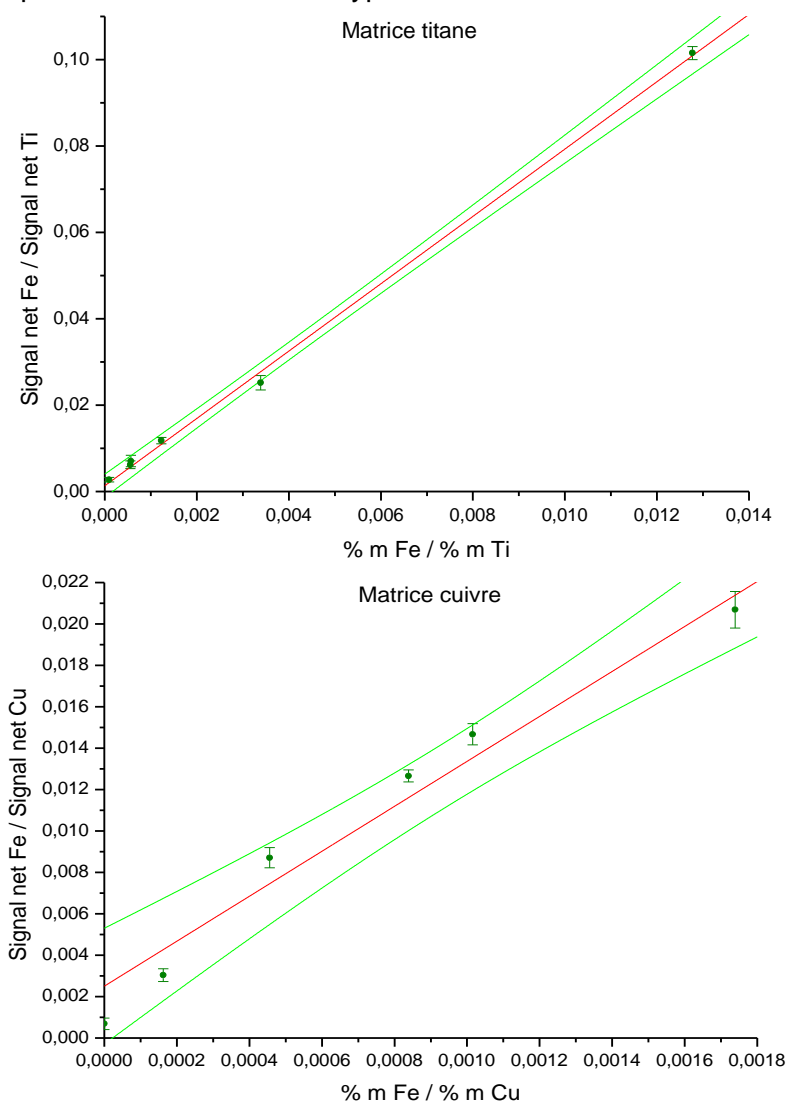


Figure 63 : Droites d'étalonnage de l'élément fer par méthode interne dans les matrices titane (haut) et cuivre (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément fer et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).

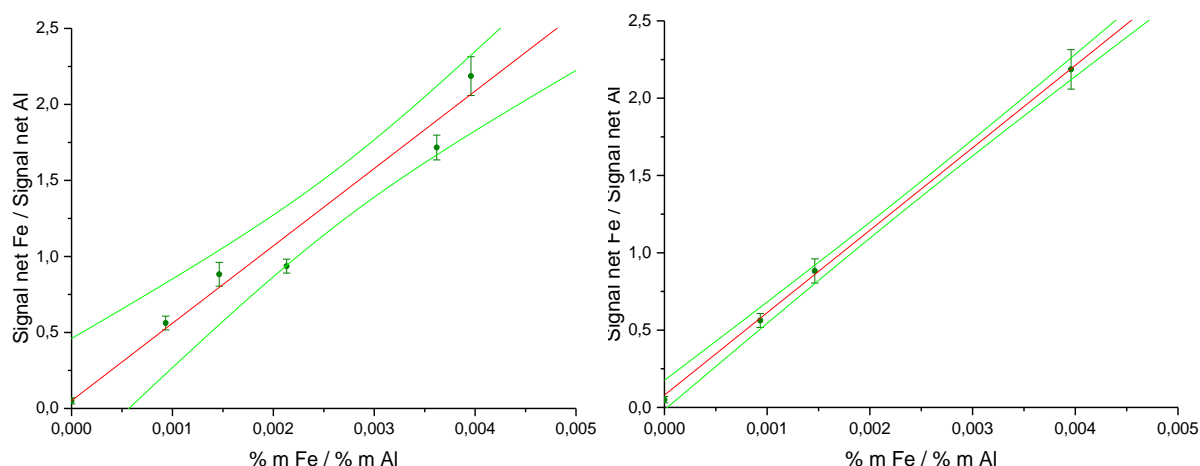


Figure 64 : Droites d'étalonnage de l'élément fer par la méthode interne dans la matrice aluminium. A gauche : étalonnage avec 5 étalons certifiés et un échantillon pur (blanc). A droite : étalonnage avec 3 étalons certifiés et un échantillon pur (blanc). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément fer et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).

La Figure 64 montre une deuxième droite d'étalonnage par la méthode interne. Celle-ci a été obtenue après avoir retiré les deux points douteux. La normalisation par la raie de la matrice a permis de linéariser les données expérimentales et de corriger les variations de la masse ablatée d'un étalon à l'autre. Les résultats extraits de cette droite d'étalonnage sont réunis dans le Tableau 30 et montrent de très bonnes performances par rapport au tableau précédent.

Aluminium	
RSD sur $S_{Fe}/S_{matrice}$	5 – 9 % (40)
Sensibilité	533
Incertitude sur la sensibilité	1,5 %
R^2	0,9996
$\chi^2_{réduit}$	4.10^{-5}
Limite de détection	180 ppm
Limite de quantification	340 ppm
Incertitude	4,0 %

Tableau 30 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément fer dans la matrice aluminium (Figure 64) comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Fe sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massique (valeur arbitraire). La valeur entre parenthèses correspond à celle du blanc analytique.

V.5.d. Dosage de l'élément vanadium

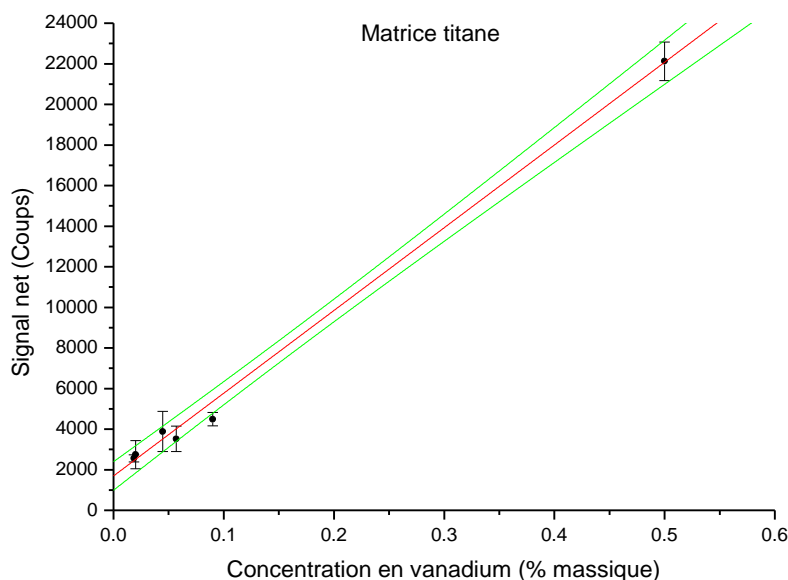
V.5.d.i. Etalonnage direct

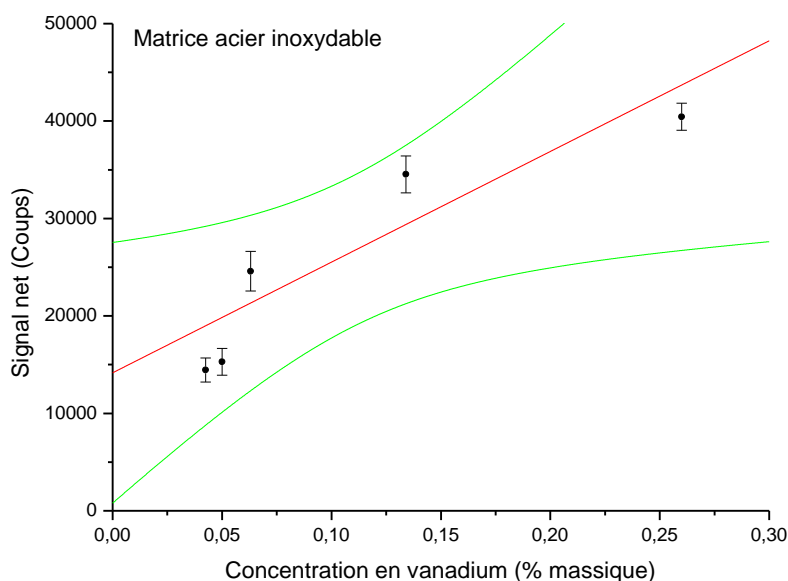
L'élément vanadium est présent dans trois matrices qui sont celles de titane, d'aluminium et d'acier inoxydable. Les MRC utilisés pour le titane sont BST22, 271A, CRM090A, BST80, BST81 et BST26 (Tableau 17). Pour les deux autres matrices, tous les étalons ont été analysés. La raie vanadium étudiée est à 411,17 nm. Pour la matrice d'acier inoxydable, une autre raie du vanadium est choisie : il s'agit de la raie d'émission à 309,31 nm.

Des difficultés ont été rencontrées lors de cet étalonnage avec les matrices d'aluminium et d'acier inoxydable. Pour la première, il n'a pas été possible de détecter la raie vanadium pour tous les étalons certifiés. Les raisons de ce problème n'ont pas pu être identifiées pour le moment. Pour ce qui est de la seconde matrice, une erreur d'identification des raies d'émission et des interférences sont à l'origine du changement de longueur d'onde de la raie étudiée. La raie à 309,31 nm est aussi interférée (par une raie d'émission du chrome) mais de manière moins importante que la raie à 411,17 nm. Elle est aussi plus intense (Tableau 21). Il s'est alors avéré plus simple d'ajuster des profils de Voigt sur les raies de vanadium et de chrome à 309 nm comparé aux raies à 411 nm.

La Figure 65 donne les droites d'étalonnage du vanadium dans les matrices titane et acier inoxydable et le Tableau 31 regroupe les différents résultats issus des droites. L'incertitude est estimée de la même manière que les paragraphes V.5.b.i et V.5.c.i.

La droite d'étalonnage du vanadium dans le titane est correcte mais elle dépend fortement du dernier point expérimental et les résultats obtenus le sont également. Concernant la seconde matrice, la dispersion des points autour de la droite de régression est plus importante et l'ordonnée à l'origine est très éloignée de zéro ce qui rend cet étalonnage inacceptable. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces écarts. D'une part, l'acier inoxydable présente un spectre riche en raies d'émission. Dans ces conditions, le fond spectral est difficile à définir correctement et sa soustraction du spectre peut induire des biais sur la détermination du signal net et par conséquent sur l'ordonnée à l'origine. D'autre part, les étalons certifiés d'acier inoxydable n'ont pas tous une composition similaire au niveau des éléments majeurs pouvant induire des différences dans la masse ablatée. Tout ceci se répercute sur les résultats avec une incertitude sur la sensibilité et des limites de détection et de quantification élevées. L'incertitude n'a pas été estimée pour cette matrice.





	Titane	Acier inoxydable
RSD sur le signal net	4 – 25 %	3 – 9 %
Sensibilité	40766	113590
Incertitude sur la sensibilité	2,4 %	28 %
R²	0,9976	0,8131
$\chi^2_{réduit}$	$2 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^{10}$
Limite de détection	170 ppm	1200 ppm
Limite de quantification	330 ppm	3000 ppm
Incertitude	7,6 %	-

Tableau 31 : Résultats pour l'élément vanadium dans deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude.

V.5.d.ii. Etalonnage interne

Pour réaliser cet étalonnage, les raies d'émission choisies pour les matrices sont les raies à 411,27 nm pour le titane et à 309,99 nm (raie d'émission du fer) pour l'acier inoxydable. Le Tableau 32 regroupe les données spectroscopiques de ces raies d'émission et celles de la raie du vanadium à 309,31 nm.

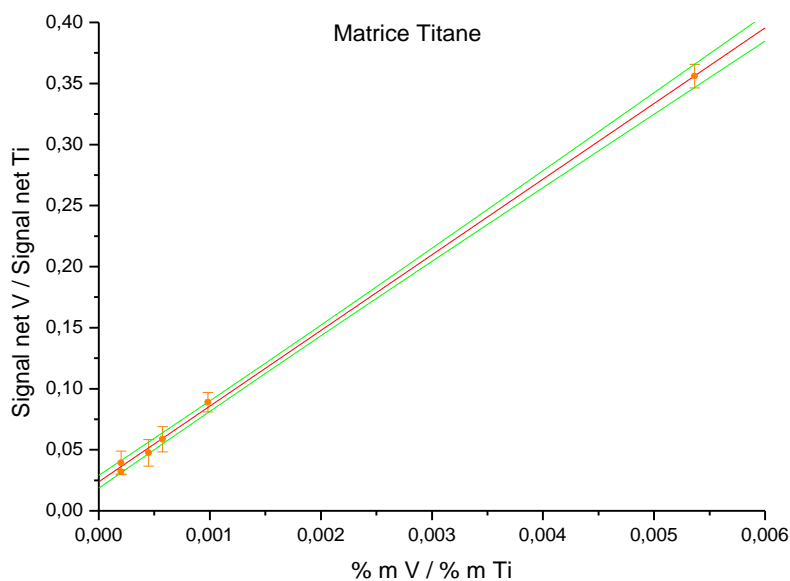
Raies d'émission	Longueur d'onde (nm)	gA ($\cdot 10^8$) s ⁻¹	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)
Ti I	411,27	0,08	387	24695
Fe I	309,99	0,7	7377	39626
V II	309,31	-	3163	35483

Tableau 32 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et pour l'élément vanadium [208, 207].

La Figure 66 et le Tableau 33 donnent les droites d'étalonnage de l'élément vanadium dans les matrices de titane et d'acier inoxydable et les résultats associés. Il a été choisi une teneur en fer égale à 65 % massiques pour la matrice d'acier inoxydable pour la détermination des différentes limites (teneur moyenne généralement utilisée pour l'acier 316L). L'incertitude est estimée à partir des hyperboles de confiance au milieu de la gamme du rapport des concentrations.

	Titane	Acier inoxydable
RSD sur $S_V/S_{matrice}$	2 – 25 %	3 – 8 %
Sensibilité	62	48
Incertitude sur la sensibilité	1,3 %	3,6 %
R^2	0,9994	0,9962
$\chi^2_{réduit}$	1.10^{-7}	3.10^{-7}
Limite de détection	85 ppm	190 ppm
Limite de quantification	160 ppm	350 ppm
Incertitude	4,0 %	11 %

Tableau 33 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément vanadium dans les deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de V sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massiques pour Ti (valeur arbitraire) et à 65 % massiques pour le Fe.



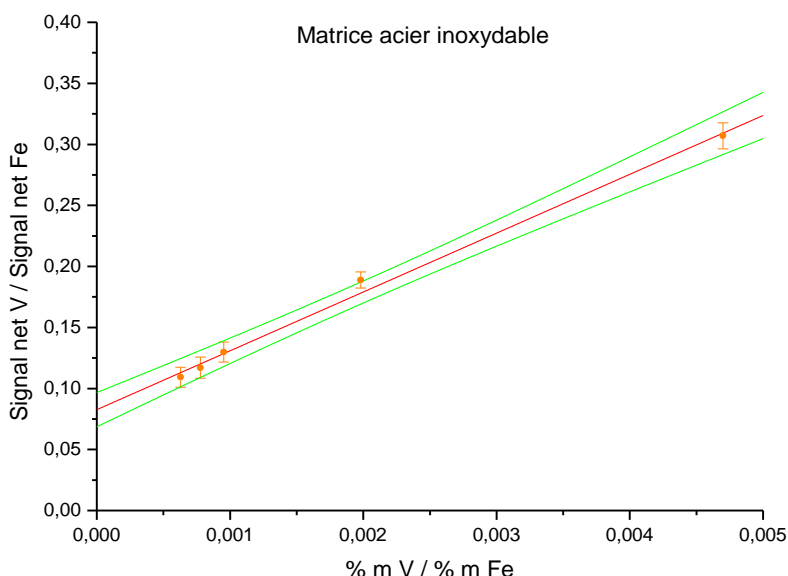


Figure 66 : Droites d'étalonnage de l'élément vanadium par la méthode interne dans les matrices titane (haut) et acier inoxydable (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément vanadium et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).

L'étalonnage interne est également bénéfique sur les résultats pour l'élément vanadium dans ces deux matrices. Pour la matrice titane, la droite dépend beaucoup moins du dernier point et présente des hyperboles plus resserrées donnant ainsi de meilleures limites de détection et de quantification que précédemment. L'incertitude sur la sensibilité et l'incertitude sur la mesure sont aussi meilleures. Les résultats pour la matrice d'acier inoxydable sont remarquablement meilleurs par rapport à ceux obtenus par l'étalonnage direct. Les écarts dus à la différence de composition des étalons certifiés ont été corrigés donnant ainsi une bonne linéarité des points. L'écart entre l'intercepte et l'origine ne peut pas être corrigé dans ce cas puisque le traitement de données est réalisé sur les mêmes spectres que ceux utilisés pour l'étalonnage direct. L'intérêt porté à la masse ablatée comme principal facteur de correction des éventuels effets de matrice est très bien confirmé par ces droites d'étalonnage.

Finalement, les résultats issus de cette méthode d'étalonnage de l'élément vanadium sont très satisfaisants en ce qui concerne les limites de détection et de quantification et l'incertitude est correcte pour la matrice titane.

V.5.e. Dosage du manganèse

V.5.e.i. Etalonnage direct

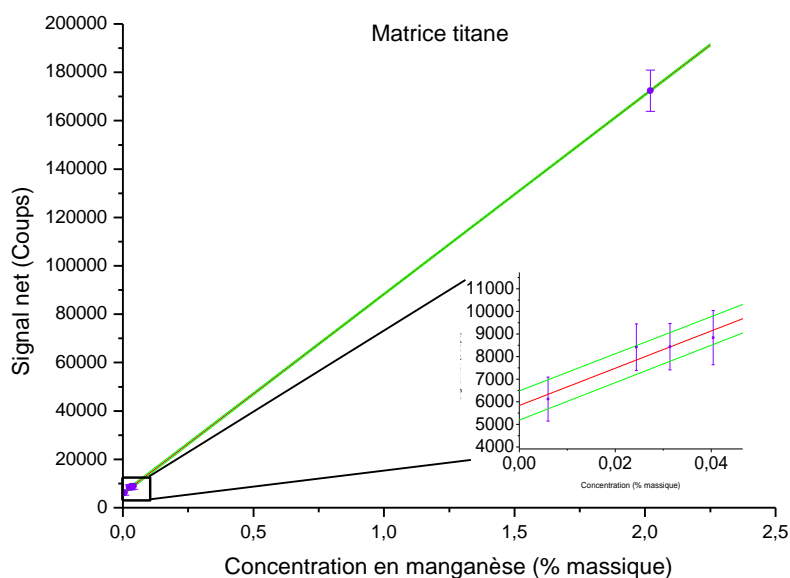
L'élément manganèse est quantifié dans deux matrices : titane et aluminium. Les MRC utilisés pour le titane sont BST22, CRM090A, BST80, BST81 et BST26 (Tableau 17). Pour la seconde matrice, tous les étalons ont été analysés. L'échantillon pur d'aluminium est considéré comme un blanc pour l'analyse. La raie spectrale du manganèse étudiée est à 294,92 nm.

La Figure 67 et le Tableau 34 regroupent les droites d'étalonnage du manganèse dans les matrices titane et aluminium et les différents résultats issus de l'étalonnage. L'incertitude est estimée à partir des hyperboles de confiance au milieu de la gamme de concentration.

Les résultats montrent une bonne linéarité de la droite d'étalonnage de l'élément manganèse dans la matrice titane. Cependant, cette linéarité dépend fortement du dernier point expérimental. L'étalement des hyperboles de confiance est probablement due à la répartition des points sur la gamme de concentration étudiée. Le graphique pour la matrice aluminium présente un point écarté de l'ajustement linéaire. Cela doit être lié à une variation de la masse ablée. Les limites de détection et de quantification, l'incertitude sur la sensibilité et l'incertitude sur la mesure sont en conséquence plus élevées comparé au cas de la matrice titane.

	Titane	Aluminium
RSD sur le signal net	5 – 16 %	1 – 7 % (78)
Sensibilité	82459	41169
Incertitude sur la sensibilité	0,15 %	16 %
R²	0,9999	0,9256
$\chi^2_{réduit}$	2.10^8	2.10^9
Limite de détection	80 ppm	1200 ppm
Limite de quantification	160 ppm	2000 ppm
Incertitude	0,5 %	45 %

Tableau 34 : Résultats pour l'élément manganèse dans deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le signal net, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. La valeur entre parenthèses correspond à celle du blanc analytique



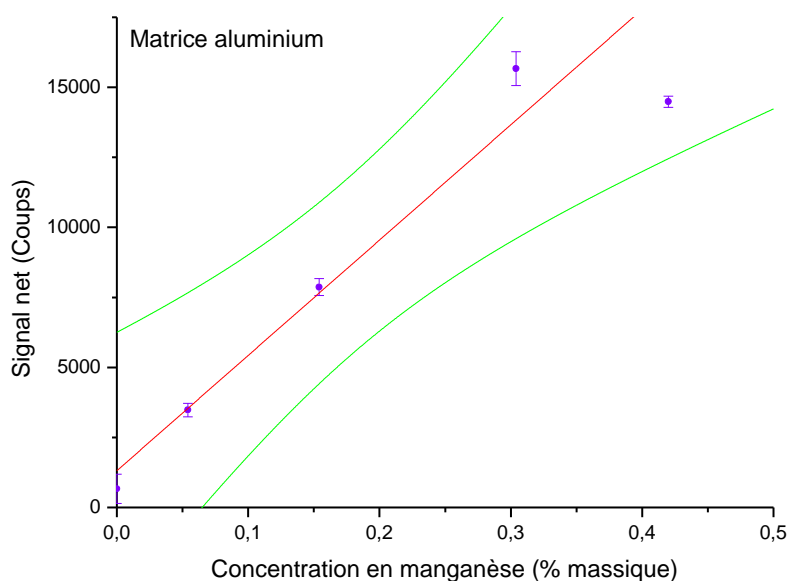


Figure 67 : Droites d'étalonnage de l'élément manganèse dans les matrices titane (haut) et aluminium (bas). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques).

V.5.e.ii. Etalonnage interne

Pour cet étalonnage, les raies d'émission choisies sont les raies à 295,46 nm du titane et à 297,27 nm de l'aluminium. Le Tableau 35 recense les données spectroscopiques de ces raies d'émission. Aucune valeur n'a pu être trouvée pour la raie d'émission de l'aluminium dans les bases de données consultées.

Raies d'émission	Longueur d'onde (nm)	gA ($\cdot 10^8$) s^{-1}	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})
Ti II	295,46	48	34749	68584
Al	297,27	-	-	-
Mn II	294,92	13,7	9473	43371

Tableau 35 : Paramètres spectroscopiques des raies d'émission sélectionnées pour les matrices et pour l'élément manganèse [208, 207].

La Figure 68 et le Tableau 36 donnent les droites d'étalonnage de l'élément manganèse dans les matrices de titane et d'aluminium et les résultats associés.

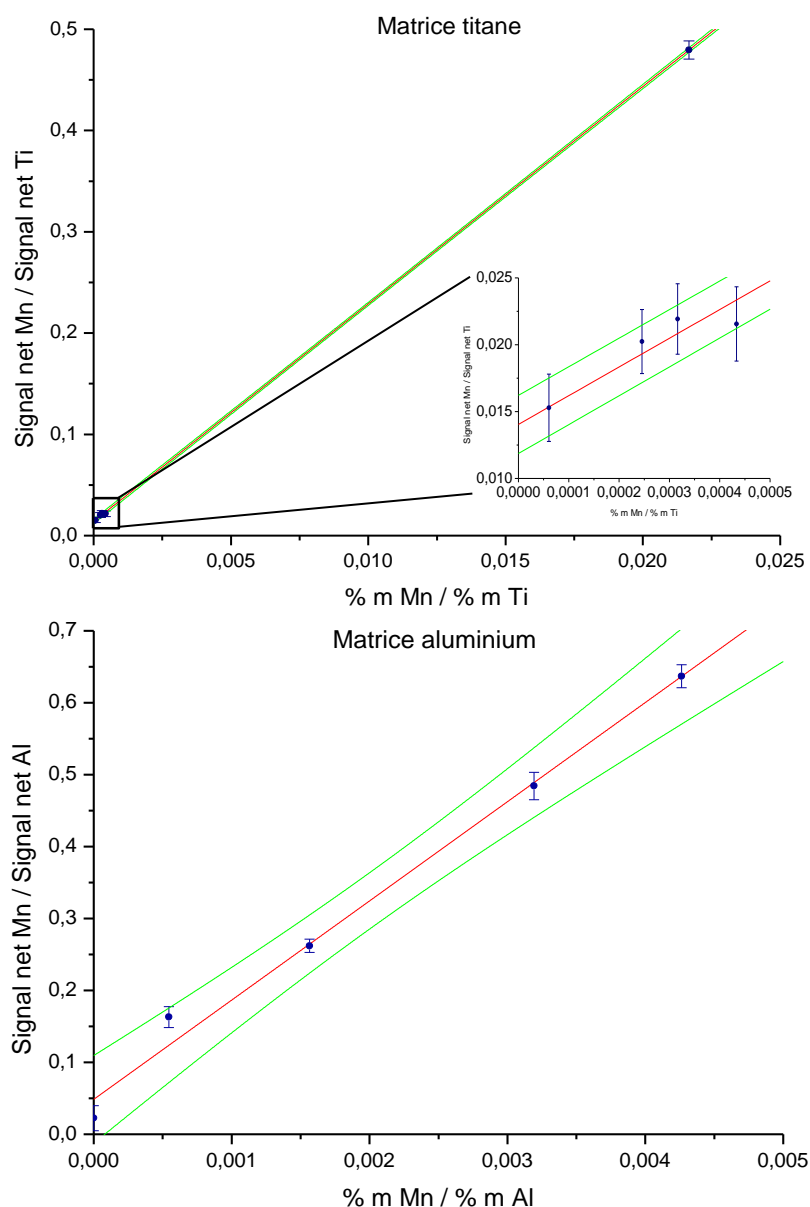


Figure 68 : Droites d'étalonnage de l'élément manganèse par la méthode interne dans les matrices titane (haut) et aluminium (bas). L'échelle des abscisses représente le rapport entre la concentration de l'élément manganèse et celle des matrices (en pourcentage massique). Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type (calculé sur les 4 répliques du rapport des intensités).

	Titane	Aluminium
RSD sur $S_{Mn}/S_{matrice}$	1 – 17 %	2 – 9 % (78)
Sensibilité	21	138

Incertitude sur la sensibilité	0,22 %	5,4 %
R²	0,9999	0,9915
$\chi^2_{réduit}$	5.10^{-9}	1.10^{-5}
Limite de détection	100 ppm	440 ppm
Limite de quantification	200 ppm	780 ppm
Incertitude	0,6 %	14 %

Tableau 36 : Résultats obtenus suite à l'étalonnage interne de l'élément manganèse dans les deux matrices métalliques comprenant le RSD sur le rapport du signal net de Mn sur le signal net de la matrice, la sensibilité ainsi que son incertitude relative, les paramètres R^2 et $\chi^2_{réduit}$, les limites de détection et de quantification et l'incertitude. Les limites ont été déterminées à partir des hyperboles de confiance en considérant la concentration massique de la matrice égale à 99 % massiques (valeur arbitraire). La valeur entre parenthèses correspond à celle du blanc analytique.

Pour la matrice titane, cette méthode d'étalonnage a pour effet d'augmenter légèrement les différentes limites, l'incertitude sur la sensibilité et l'incertitude sur la mesure. Les points du graphique présentent toujours une bonne linéarité. Au sujet de la matrice aluminium, l'écart constaté précédemment est éliminé et les points suivent la loi linéaire avec de meilleurs résultats.

V.5.f. Synthèse des résultats

Une grande majorité des étalonnages présentés dans ce chapitre sont très satisfaisants car ils répondent au besoin analytique exprimé au début de la thèse. Sur la quasi-totalité des données, une loi linéaire est employée pour l'ajustement des points expérimentaux dans les gammes de concentration étudiées. Certaines droites ne passent pas par l'origine ce qui peut être la conséquence dans notre cas d'une sous-estimation du fond spectral (hypothèse la plus probable) ou à une interférence non détectée. Quelques écarts entre les points et la régression linéaire constatés lors de l'étalonnage direct ont été corrigés par la méthode d'étalonnage interne. Cela a mis en évidence, pour une matrice donnée, des variations de masse ablatée d'un étalon à l'autre.

Ces droites d'étalonnage ont permis de déterminer quelques performances du montage expérimental comme les limites de détection et de quantification. Ces dernières sont réunies sur les Figures 69 et 70. Les colonnes hachurées correspondent aux limites obtenues lors de l'étalonnage interne pour lesquelles la matrice est supposée être à 99 % massiques (65 % massiques pour le fer en matrice acier inoxydable).

Pour les matrices titane et cuivre, les limites de détection des différents éléments d'intérêt sont de l'ordre de quelques centaines de ppm.

En matrice aluminium, les valeurs de ces limites sont plus élevées pour les éléments fer et manganèse. Cela est dû à la qualité des droites de l'étalonnage direct qui ont besoin d'être corrigées des effets de matrice cités précédemment. Ces valeurs restent tout de même élevées avec l'étalonnage interne pour l'élément manganèse. Pour l'élément fer, les valeurs reportées sur les Figures 69 et 70 sont celles obtenues après avoir écarté les deux étalons certifiés pour lesquels un doute est émis sur la teneur de cet élément. Ces valeurs sont également de l'ordre de quelques centaines de ppm et sont en accord avec celles des matrices titane et cuivre.

Pour la matrice d'acier inoxydable, la limite de détection du vanadium est également élevée (dosage direct) en raison d'une mauvaise correction du fond et des mêmes effets de matrice que les autres métaux. Nous pouvons remarquer que l'étalonnage interne a

fortement amélioré cette limite de détection. En ce qui concerne les limites de quantification, les mêmes tendances sont observées. Cette méthode d'étalonnage améliore quasi systématiquement les performances ce qui confirme l'importance de la correction des biais observés par la masse ablatée. Cela montre que cette dernière est le principal facteur de correction d'éventuels effets de matrice pour une matrice donnée.

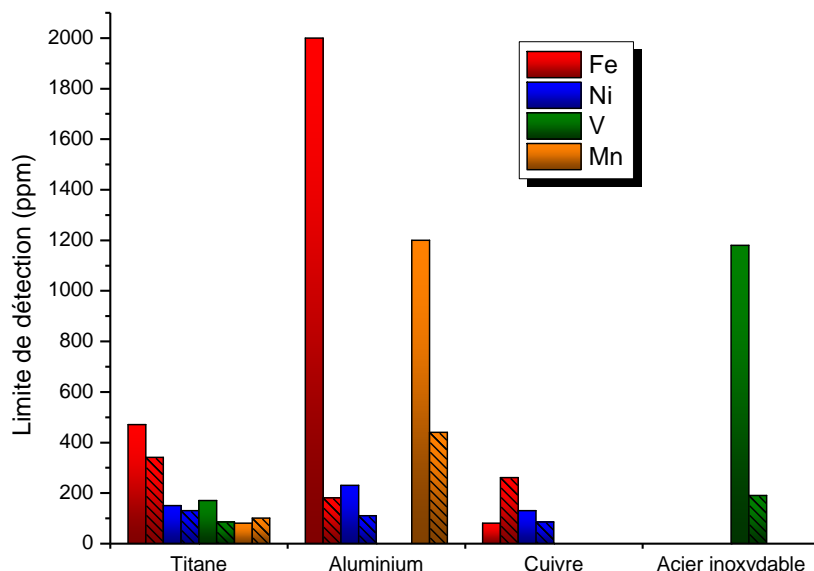


Figure 69 : Limites de détection en ppm des éléments fer, nickel, vanadium et manganèse dans les quatre matrices métalliques étudiées obtenues par la méthode directe et la méthode interne (colonne hachurée).

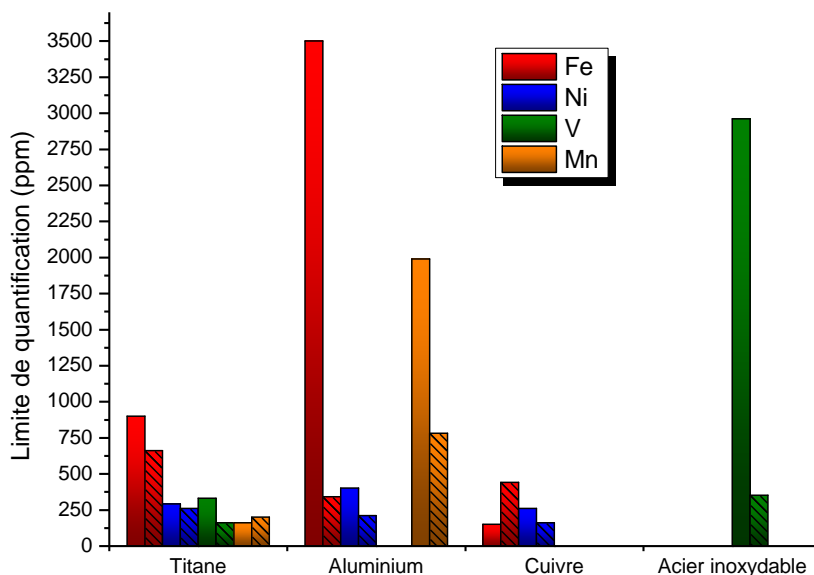


Figure 70 : Limites de quantification en ppm des éléments fer, nickel, vanadium et manganèse dans les quatre matrices métalliques étudiées obtenues par la méthode directe et la méthode interne (colonne hachurée).

L'incertitude sur la mesure a également été estimée à partir des hyperboles de confiance des différentes droites d'étalonnage. Elle est inférieure à 1 % pour l'élément manganèse dans la matrice titane mais ceci est dû à la répartition des points sur la gamme de concentration étudiée (Figure 71). L'incertitude est de l'ordre de 2 % à 3 % pour l'élément nickel dans les matrices titane et cuivre. Elle est comprise entre 4 % et 8 % pour les

éléments fer et vanadium dans la matrice titane. En ce qui concerne la matrice aluminium, les valeurs obtenues avec l'étalonnage direct sont globalement supérieures à 10 %, cependant elles sont divisées par un facteur 2 à 3 avec l'étalonnage interne.

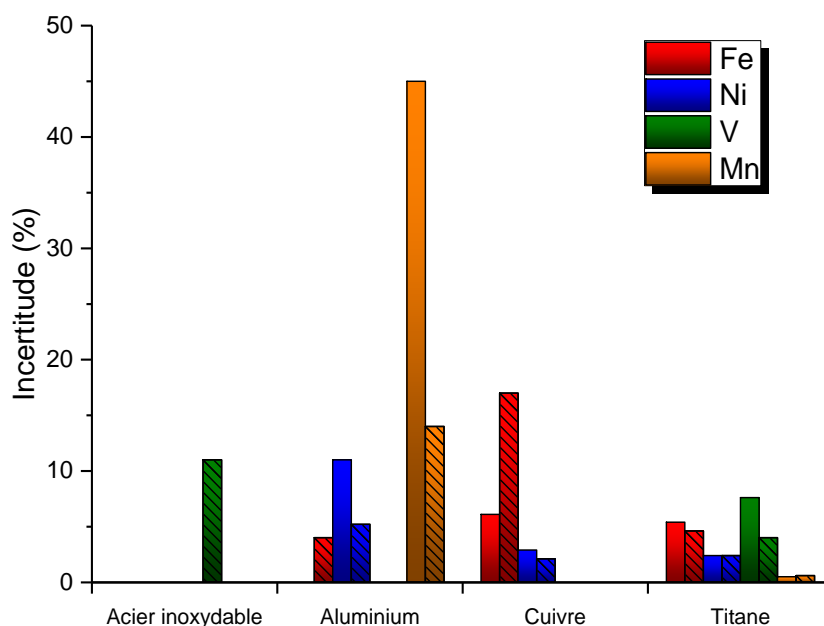


Figure 71 : Incertitude en pourcent des éléments fer, nickel, vanadium et manganèse dans les quatre matrices métalliques étudiées obtenue par la méthode directe et la méthode interne (colonne hachurée).

Finalement, l'objectif d'une quantification entre 500 et 5000 ppm est atteint pour les éléments Ni, V et Mn dans la matrice titane qui est la matrice simulant l'uranium. Il est également atteint pour l'élément vanadium dans la matrice acier inoxydable qui est le matériau de substitution du plutonium, à condition toutefois d'utiliser l'étalonnage interne pour la quantification. Par contre, cette méthode de dosage implique de connaître à minima la composition de la matrice de l'échantillon. L'objectif d'une incertitude à 3 % maximum est également atteint avec l'élément nickel dans les matrices titane et cuivre et avec l'élément manganèse dans la matrice titane. Les valeurs d'incertitude estimées pour les éléments fer et vanadium sont légèrement supérieures à l'objectif, elles sont néanmoins encourageantes.

V.6. Etude du transfert d'étalonnage

Nous avons jusqu'à présent travaillé avec des matériaux non nucléaires et défini les performances du montage expérimental pour de telles matrices. Toutefois, il est rappelé que notre but est l'analyse quantitative de matériaux nucléaires. Pour cela, l'étude réalisée avec les matériaux de substitution doit être appliquée aux matrices nucléaires. Cependant, il est assez difficile de trouver des étalons certifiés de ces matrices. Dans le cadre de la thèse, il n'en a pas été trouvé correspondant à notre besoin qui est une matrice métallique d'uranium appauvri contenant les éléments d'intérêt à des teneurs compatibles avec nos limites de détection. Néanmoins, quelques échantillons pourront être fournis dans le futur par le CEA Valduc pour notre développement analytique.

Un transfert d'étalonnage entre les différentes matrices non nucléaires est alors étudié. Cela consiste à quantifier un élément d'intérêt dans une matrice donnée afin d'étalonner la

mesure dans une autre matrice. En d'autres termes, il s'agit de corriger les effets de matrice. Puis ce transfert d'étalonnage peut être appliqué au cas d'une matrice nucléaire afin de doser certaines impuretés. Nous avons eu l'occasion au cours du Chapitre II d'introduire la notion d'effet de matrice en LIBS (paragraphe II.2.d.iii). Il est avéré que ces effets sont critiques pour l'analyse quantitative. Cependant, on peut tenter de les compenser par des normalisations et des traitements de données.

V.6.a. Normalisations possibles

Les effets de matrices peuvent être liés aux variations de la quantité de matière dans le plasma ou encore être attribués aux variations de la température du plasma (paragraphe II.2.d.iii). On peut donc imaginer que les paramètres de normalisation du signal analytique les plus importants sont la masse ablatée et la température du plasma. En LIBS, il existe plusieurs normalisations possibles, notamment par une raie de la matrice, la température du plasma, la masse ablatée ou encore par le signal acoustique du plasma [99].

La méthode de normalisation la plus répandue est celle par une raie de la matrice. De fait, celle-ci a été utilisée lors des étalonnages sous le nom "étalonnage interne" (section V.5). Cette normalisation est généralement employée pour corriger la variation de la masse ablatée due aux fluctuations de l'énergie tir à tir du laser et/ou à des efficacités d'ablation variables selon la composition des matrices d'un étalon à l'autre. Par exemple, Labutin et al. ont utilisé la raie d'émission du magnésium à 279,08 nm comme raie de référence pour compenser les variations d'énergie tir à tir et celles des échantillons sur la raie d'émission du chlore à 837,59 nm [223]. Leurs résultats montrent en effet une amélioration de la droite d'étalonnage et des limites de détection. Cette équipe de recherche a également proposé une autre méthode de sélection des raies d'émission de référence pour cette normalisation dans le cas où le critère thermodynamique (à savoir proximité des niveaux énergétiques supérieurs des raies étudiée et de référence) ne serait pas utilisable [224].

Une autre méthode consiste à normaliser par la température du plasma pour minimiser l'incertitude sur le signal. Pour cela, la température du plasma est calculée par l'intermédiaire de la méthode *Boltzmann plot* sous hypothèse d'un Equilibre Thermodynamique Local. Feng et al. ont utilisé ce paramètre du plasma ainsi que la densité électronique pour réduire les fluctuations tir à tir du signal obtenu [225]. Aguilera et al. se sont aussi servi de ce paramètre pour corriger les effets de matrice entre trois matrices métalliques [113].

Le signal analytique peut également être normalisé par le signal acoustique résultant du processus d'ablation laser. Ce signal acoustique est émis lors de la formation du plasma et peut être enregistré à l'aide d'un microphone placé près de celui-ci. Il est à noter que ce signal est proportionnel à la masse ablatée [220, 169]. De ce fait, normaliser par le signal acoustique revient donc à normaliser par la masse ablatée. Zorov et al. ont montré dans leur revue qu'une normalisation par le signal acoustique permettait de corriger les variations du signal tir à tir [220]. L'effet de matrice peut également être fortement réduit, voire éliminé, en couplant cette méthode de normalisation à celle par la température du plasma comme le montre Chaléard et al. dans leur étude [169]. Gornushkin et al. ont aussi proposé une normalisation par la masse ablatée lors d'une étude sur les effets de matrice en LIBS [170].

Nous proposons dans le paragraphe suivant de tester une normalisation par l'efficacité d'ablation dans le but de s'affranchir des effets de matrice.

V.6.b. Transfert d'étalonnage d'une matrice à une autre

Nous avons choisi pour cette étude le cas de l'élément nickel car nous avons des données disponibles pour trois matrices différentes. Pour ce faire, les droites issues de l'étalonnage direct sont utilisées. Cependant, comme préconisé par Hahn et Omenetto [99], elles doivent être représentées en fraction atomique plutôt que massique car le signal émis par le plasma est relié au nombre d'atomes de l'analyte présent dans ce plasma, et par conséquent à la fraction atomique. Ceci permet donc de détecter les effets de matrice relatifs à l'entrée de matière dans le plasma et non ceux provenant du plasma. Cela n'est valable qu'en émettant la supposition que les conditions du plasma (température et densité électronique) et les paramètres de détection soient identiques d'une matrice à une autre [99]. Dans notre cas, les mêmes paramètres d'acquisition ont été appliqués pour tous les étalonnages réalisés et nous ferons donc l'hypothèse de paramètres plasma identiques.

Pour convertir une fraction massique en une fraction atomique, la relation suivante est employée :

$$\% \text{ atomique} = \frac{\% \text{ massique de Ni} / M_{Ni}}{\sum_i \% \text{ massique de } i / M_i}$$

Où Ni est l'élément d'intérêt, M_{Ni} est la masse molaire de l'élément Ni , i correspond à tous les autres éléments de l'étalon certifié et M_i est la masse molaire de l'élément i . Les certificats fournis avec les étalons certifiés indiquent la teneur massique de chaque élément dosé dans ces étalons.

La Figure 72 présente les droites issues de l'étalonnage par la méthode directe de l'élément nickel dans trois matrices différentes. La concentration est reportée en pourcentage atomique. Cette figure montre clairement un effet de matrice que nous allons essayer de corriger. Sans cet effet de matrice, les trois droites n'en formeraient qu'une.

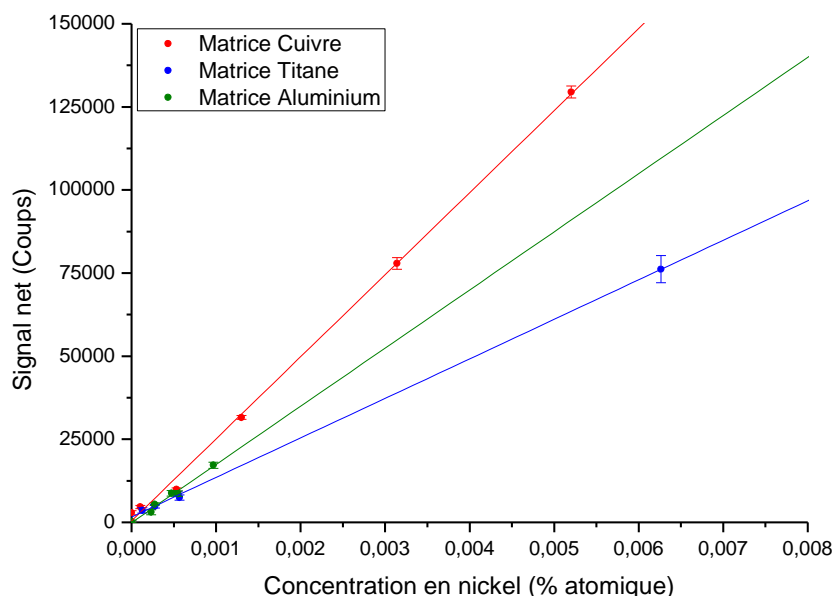


Figure 72 : Signal net de la raie d'émission à 231,60 nm du nickel en fonction de la concentration atomique en nickel dans les matrices cuivre, titane et aluminium.

Pour ce faire, le volume des cratères est mesuré par profilométrie optique sur les étalons les plus concentrés en nickel. L'énergie par impulsion a également été enregistrée pendant les expériences. L'efficacité d'ablation peut alors calculée à partir de ces deux données ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$).

Selon la loi de Boltzmann (paragraphe II.2.d.i), l'intensité de la raie émise par un élément est proportionnelle au nombre d'atomes de cet élément dans la phase vapeur dans le plasma :

$$I \propto N_{\text{atomes émetteurs}}$$

De plus, le nombre d'atomes émetteurs est proportionnel au nombre d'atomes de l'élément présents dans la masse ablatée, elle-même dépendant de l'efficacité d'ablation :

$$N_{\text{atomes émetteurs}} = \frac{C_{\text{at}} m_{\text{ablatée}} \mathcal{N}_a}{M_{\text{matrice}}} = \frac{C_{\text{at}} \rho_{\text{matrice}} \eta_{\text{ablation}} E_{\text{laser}} \mathcal{N}_a}{M_{\text{matrice}}}$$

Où C_{at} est la concentration atomique (% atomique), $m_{\text{ablatée}}$ est la masse ablatée (g), \mathcal{N}_a est le nombre d'Avogadro ($6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$), M_{matrice} est la masse molaire de la matrice (g.mol^{-1}), ρ_{matrice} est la masse volumique de la matrice ($\text{g}.\mu\text{m}^{-3}$), η_{ablation} est l'efficacité d'ablation ($\mu\text{m}^3.\text{mJ}^{-1}$) et E_{laser} est l'énergie par impulsion laser (mJ).

Le signal corrigé s'exprime donc par :

$$S_{\text{normalisé}} = S_{\text{net}} \times \frac{M_{\text{matrice}}}{\rho_{\text{matrice}} \eta_{\text{ablation}} E_{\text{laser}} \mathcal{N}_a}$$

Ainsi, le signal normalisé est proportionnel à la concentration atomique de l'élément dans l'étalon certifié.

La Figure 73 donne le signal net de la raie d'émission du nickel à 231,60 nm normalisé selon la relation précédente en fonction de la concentration atomique du nickel dans les étalons certifiés.

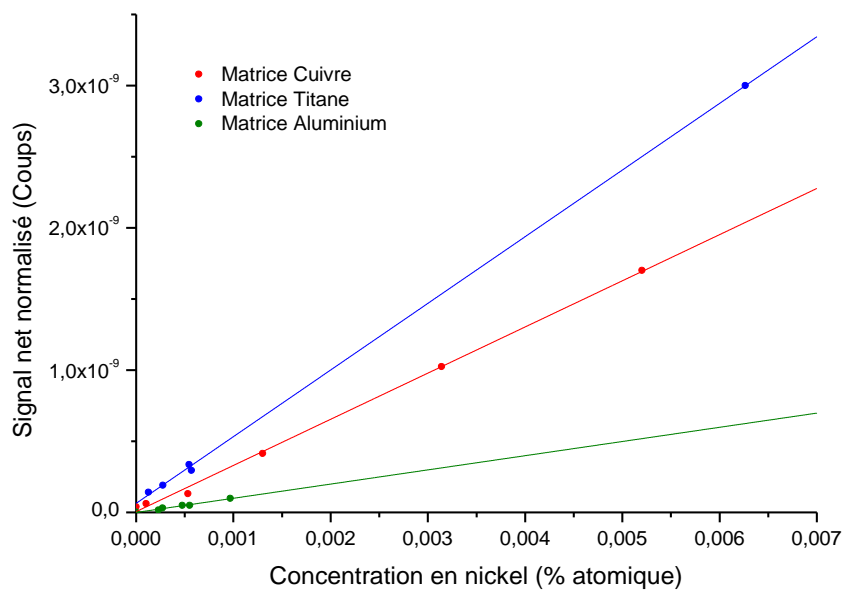


Figure 73 : Signal net corrigé des étalons certifiés en fonction de la concentration atomique du nickel.

Comme nous pouvons le constater sur la figure ci-dessus, cette normalisation ne fonctionne pas pour nos données expérimentales. Quelques hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce fait.

Nous avons pu observer au cours des étalonnages par la méthode interne qu'une correction par la masse ablatée était satisfaisante pour une matrice donnée mais a priori pas entre plusieurs matrices. De plus, on ne peut sans doute pas exclure des variations de température électronique pendant l'émission du plasma, ni son influence sur le signal analytique.

L'échec de cette normalisation est peut-être dû au couplage plasma/spectromètre. En effet, nous avons pu constater visuellement que la morphologie et la taille du plasma dépendent de la matrice. De ce fait, la zone de plasma observée par le spectromètre (par l'intermédiaire du miroir de collecte qui en fait l'image sur la fente d'entrée) peut être quelque peu différente et/ou modifiée en fonction des matrices. Cela peut jouer sur le nombre de photons entrant dans le spectromètre et sur la température du plasma, celui-ci présentant un fort gradient spatial dans le vide. Comme nous avons mesuré des raies d'émission UV et non pas VUV, il serait possible d'utiliser une fibre optique placée à une distance suffisante du plasma afin d'intégrer spatialement son émission d'une matrice à l'autre, et tester ainsi cette hypothèse.

Une autre hypothèse concerne la durée d'émission du plasma. Notre système de détection intègre temporellement la totalité de l'émission du plasma. Cependant, nous pouvons imaginer que deux matrices ayant une efficacité d'ablation similaire (par exemple le titane et l'uranium) émettent une même raie de durée d'émission différente pour des raisons thermodynamiques (propriétés thermo-physiques). Ceci aurait pour conséquence d'introduire un facteur supplémentaire dans le rapport des pentes des droites d'étalonnage.

Des études plus poussées pourront être menées dans le futur pour tester ces différentes hypothèses et proposer une normalisation adaptée en conséquence.

V.7. Préparation de l'analyse quantitative d'uranium appauvri métallique

Suite aux travaux réalisés sur matériaux non nucléaires, ce développement analytique peut dorénavant être appliqué au cas de l'uranium appauvri afin de quantifier certaines impuretés et ainsi déterminer la faisabilité de cette étude pour l'analyse quantitative de matériaux nucléaires sur lignes de production.

V.7.a. Introduction

Nous avons dit précédemment que nous n'étions pas en mesure d'obtenir des étalons certifiés adaptés à notre besoin (géométrie, teneurs certifiées en impuretés d'intérêt). Toutefois, il sera possible de travailler dans le futur avec quelques échantillons fournis par le CEA Valduc. Ces échantillons d'uranium appauvri feront également l'objet d'une analyse par une méthode de référence, en parallèle à l'analyse par LIBS-VUV.

V.7.b. Mise en œuvre expérimentale

V.7.b.i. Les échantillons

Les échantillons d'uranium appauvri métalliques sont au nombre de quatre et contiennent quelques éléments d'intérêt comme par exemple le vanadium. Compte tenu des réglementations en vigueur sur la gestion des matières nucléaires, la salle où est située le montage expérimental n'est pas adaptée pour le travail sur des matières fortement radioactives ou en grande quantité pour les matières moins radioactives comme l'uranium appauvri. Dès lors, deux options se sont offertes à nous, soit le montage expérimental est déménagé dans une zone appropriée soit le volume des échantillons est réduit au strict minimum pour être en dessous des limites autorisées du point de vue de l'activité. Le déménagement demande du temps et implique une contamination de la chambre d'analyse et de ses équipements internes. Bien que nous ayons montré que la contamination induite par l'analyse était minimale (paragraphe IV.4), il n'en reste pas moins que le transfert du montage expérimental vers le centre de Valduc sera plus compliqué voire impossible si l'enceinte sous vide n'est pas totalement décontaminée. La deuxième option est donc privilégiée. La taille et la géométrie des échantillons sont définies de manière à respecter les limites d'activité autorisées et pour faciliter leur préparation. Ceux-ci auront donc la forme de pastilles d'un diamètre de 10 mm et d'une épaisseur de 4 mm.

V.7.b.ii. Le conteneur de transport et d'analyse

En parallèle à l'optimisation de la taille des échantillons d'uranium appauvri, un conteneur est conçu pour les recevoir, limiter l'exposition du personnel, éviter la contamination de la chambre d'analyse et pour simplifier le transport entre les deux centres CEA.

Ce conteneur doit répondre à plusieurs critères. Tout d'abord, celui-ci doit être adapté au vide pour permettre la mesure par LIBS-VUV sachant qu'une dépression statique aura aussi l'avantage d'ajouter une barrière de confinement supplémentaire. Un manomètre est prévu pour indiquer la mise sous vide et les éventuelles fuites. Des hublots en quartz et en fluorure de magnésium pour l'entrée du faisceau laser, la sortie du rayonnement VUV ainsi que pour la visualisation du marquage du plan focal par les diodes laser doivent être présents. Le conteneur doit également posséder un porte échantillon adapté à la géométrie de nos pastilles et être pivotable depuis l'extérieur. Deux vannes encadrant un filtre Très Haute Efficacité (filtre THE) pour prévenir toute contamination de la pompe et un port de pompage complètent le cahier des charges. Pour finir, ce conteneur ne doit pas dépasser une certaine masse. En effet, les platines de positionnement sur lesquelles sera placé le conteneur ont une portée maximale de 5 kg. Sa hauteur est également limitée par la distance entre la lentille de focalisation et la plateforme de l'axe Z des platines.

La réalisation du conteneur a été confiée à la société CLM (Figure 74). Des tests garantissant l'étanchéité de l'ensemble ont été demandés et ceux-ci ont été validés par le fournisseur.

Dans un premier temps, le conteneur sera testé avec des matériaux non nucléaires pour estimer la perte de signal induite par l'ajout d'un hublot sur le trajet de collecte du signal VUV. Dans un second temps, l'analyse des échantillons nucléaires par LIBS-VUV sera réalisée à l'aide du conteneur.

Cette analyse n'aura pas lieu dans le temps imparti de cette thèse en raison du retard, indépendant de notre volonté, dans la fourniture des échantillons d'uranium appauvri.

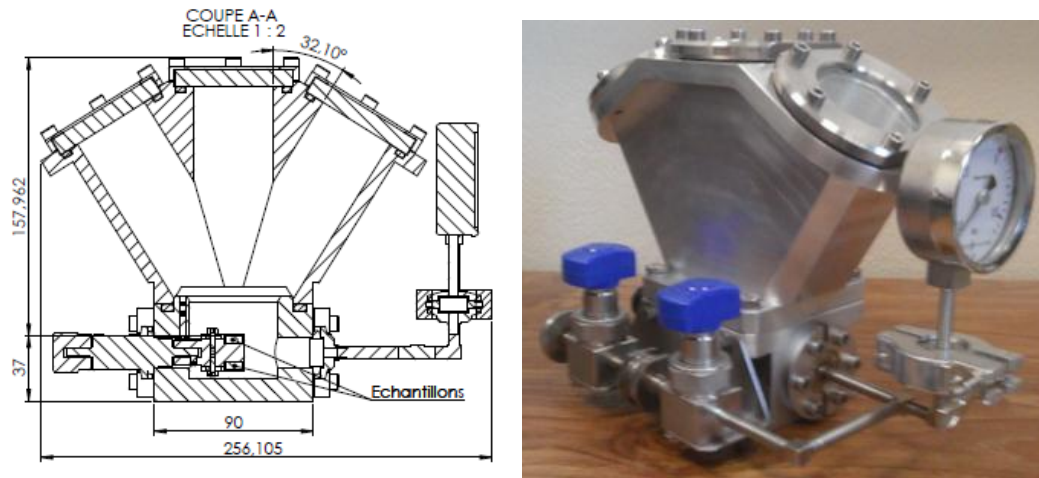


Figure 74 : Coupe (à gauche) et photo (à droite) du conteneur fabriqué par la société CLM.

V.8. Conclusion

Après avoir déterminé les matériaux simulant les matériaux nucléaires pour l'ablation laser, le développement analytique s'est poursuivi avec la détermination des éléments d'intérêt pour l'analyse quantitative par LIBS-VUV. Les éléments fer, nickel, vanadium et manganèse ont été sélectionnés et étudiés. Des étalons certifiés de quatre matrices différentes contenant ces éléments d'intérêt ont été approvisionnés pour cette étude. Deux des matrices correspondent aux matériaux de substitution (titane et acier inoxydable), les deux autres étant le cuivre et l'aluminium. Ces deux dernières ont été choisies en complément pour l'étude sur le transfert d'étalonnage.

L'étape suivante a consisté à identifier les meilleures raies d'émission pour l'analyse quantitative dans les différentes matrices. Pour cela, des critères de sélection ont été employés. Une étude sur les sources de bruit et une autre sur les interférences ont permis de choisir les raies d'émission du fer, du vanadium, du nickel et du manganèse les plus adéquates pour la suite du développement analytique. En raison des interférences entre les différents éléments des étalons certifiés, aucune raie VUV commune aux quatre matrices n'a pu être sélectionnée pour l'analyse. Néanmoins, cette étude sur les interférences devra être également menée pour les matrices nucléaires.

Les conditions expérimentales optimales ont ensuite été définies. Cette optimisation a révélé par exemple qu'une pression de 10^{-3} mbar était suffisante pour avoir un signal VUV aussi intense qu'à 10^{-5} mbar. Ces conditions expérimentales ont alors été employées pour l'analyse quantitative d'alliages métalliques. Deux méthodes d'étalonnage, l'une directe et l'autre utilisant un étalon interne (une raie de la matrice), ont permis d'établir les performances analytiques du montage expérimental.

La plupart des droites obtenues par l'étalonnage direct des éléments d'intérêt dans les matrices titane et cuivre présentaient une bonne linéarité. Les données pour les matrices aluminium et acier inoxydable étaient moins exploitables avec cette méthode de dosage. Cependant, elles sont dans l'ensemble bien corrigées par la méthode d'étalonnage interne,

donc par la masse ablatée. Les limites de détection et de quantification du fer, du nickel et du vanadium déterminées dans les matrices cuivre et titane, cette dernière étant la matrice simulant l'uranium, sont de l'ordre de quelques centaines de ppm. Ceci permet de répondre en partie à l'objectif qui est une quantification des éléments d'intérêt entre 500 et 5000 ppm. Une incertitude inférieure à 3 % est obtenue pour l'élément nickel dans les matrices titane et cuivre répondant à la seconde partie de l'objectif. Toutes les autres valeurs hormis celles issues de l'étalonnage direct de la matrice aluminium sont comprises entre 4 % et 8 %, ce qui est encourageant.

Un transfert d'étalonnage d'une matrice à une autre a ensuite été proposé. Pour cela, le cas de l'élément nickel est étudié. Après avoir normalisé le signal net par l'efficacité d'ablation des étalons certifiés dans le but de corriger les effets de matrice, les droites d'étalonnage obtenues pour les trois matrices ne sont pas confondues. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour comprendre pourquoi une correction par la masse ablatée ne fonctionne pas d'une matrice à une autre.

Enfin, l'analyse quantitative de matrices nucléaires est prévue avec des échantillons d'uranium appauvri métallique fournis par le CEA Valduc. Cette expérience ne pourra finalement pas avoir lieu pendant la thèse mais elle a été préparée pour une réalisation dans un futur proche. D'une part, la géométrie des échantillons a été optimisée pour répondre aux limites d'activité autorisées. D'autre part, un conteneur sous vide a été spécialement développé et fabriqué pour le transport et l'analyse des échantillons nucléaires par LIBS-VUV permettant de respecter les règles de sécurité. Nous n'avons pas eu l'occasion lors de cette étude de travailler dans le domaine VUV (hormis pour l'identification des raies d'émission et la détection des interférences). Pour pouvoir conclure sur l'intérêt du VUV pour l'analyse de matériaux nucléaires, il est nécessaire d'acquérir un spectre de l'uranium et de réaliser l'étude d'interférences pour les éléments d'intérêt.

Conclusion générale

Dans le cadre de la fabrication et du contrôle de la qualité de matériaux nucléaires solides, le CEA cherche à optimiser la productivité par un pré-contrôle rapide directement au plus près des lignes de production. En effet, les analyses pratiquées actuellement pour vérifier la composition élémentaire des matériaux nucléaires comme l'uranium et le plutonium sont réalisées dans un laboratoire déporté. Pour ce faire, ce laboratoire utilise plusieurs techniques de spectrométrie optique basées sur l'émission et l'absorption de rayonnements et de spectrométrie de masse. Cependant, ces techniques ne sont pas adaptées pour l'analyse en ligne.

Néanmoins, il existe une autre technique spectroscopique permettant l'analyse directe de matériaux solides et qui présente de nombreux avantages. Il s'agit de la **spectrométrie de plasma créé par laser** (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* ou LIBS). La LIBS est une technique d'analyse élémentaire très bien adaptée aux environnements contraignants. De plus, les matériaux comme l'uranium et le plutonium possèdent un spectre comprenant de très nombreuses raies d'émission pouvant engendrer des interférences spectrales et un fond intense, ce qui n'est alors pas favorable pour l'analyse quantitative. Pour éviter ces perturbations, le domaine de longueurs d'onde Vacuum UltraViolet est couplé à la technique LIBS. Cependant, cela implique un dispositif expérimental spécifique et plus complexe qu'un montage LIBS habituel.

L'objectif de cette thèse a donc été de développer la technique LIBS dans le domaine VUV afin de quantifier des éléments majeurs et mineurs (impuretés) à des concentrations comprises entre 500 et 5000 ppm dans des matériaux nucléaires métalliques tels que l'uranium et le plutonium avec une incertitude inférieure à 3 %.

Le montage expérimental LIBS-VUV a été conçu pendant ces travaux de thèse. Chaque équipement le composant a été qualifié et le tout a été assemblé. Ce montage a la particularité de posséder une enceinte d'analyse et un spectromètre optique adaptés au vide. De plus, une démarche qualité a été mise en place pour ce montage au travers de cartes de contrôle et de suivi. Celles-ci ont permis de suivre l'évolution du dispositif au cours du temps. Les anomalies détectées à l'aide de ces cartes ont été corrigées par des actions préventives et correctives prédéfinies.

Le montage LIBS-VUV développé pour cette étude a permis de réaliser l'analyse quantitative de matériaux métalliques solides en adoptant la démarche suivante. En premier lieu, les matériaux simulant les matériaux nucléaires du point de vue de l'ablation laser et les analytes d'intérêt sont identifiés. En second lieu, les raies d'émission pertinentes des éléments sont sélectionnées. Puis, les conditions expérimentales sont optimisées pour l'analyse. Les performances analytiques du montage expérimental sont alors déterminées via l'analyse d'éléments d'intérêt dans plusieurs matériaux de référence certifiés. Une étude sur le transfert d'étalonnage d'une matrice à une autre est ensuite proposée. Enfin, ce développement analytique pourra être appliqué à une matrice nucléaire, l'uranium appauvri.

Pour appréhender la problématique, il est préférable de travailler avec des matériaux de substitution non radioactifs pour des raisons de protection du personnel et de facilité de mise en œuvre. Étant donné que la LIBS repose sur l'interaction laser-matière, et en faisant l'hypothèse que l'influence de la température du plasma sur les variations du signal analytique est négligeable comparée à celle de la masse ablatée, il a été décidé de sélectionner des matériaux de substitution ayant un comportement physique similaire à celui des matériaux nucléaires du point de vue de l'ablation laser. Ceci a donc été étudié au travers d'une caractérisation complète de l'ablation laser d'un échantillon de cuivre dans l'air à pression atmosphérique et dans le vide. L'objectif de cette étude a été de définir un régime d'éclairement permettant de contrôler au maximum l'ablation laser.

Pour des énergies laser peu élevées, entre 0,3 et 3 mJ (5 et 40 GW.cm⁻²), nous avons montré que la morphologie des cratères est représentative du profil du faisceau laser focalisé. Les caractéristiques du cratère (volume, profondeur et diamètre) ont été corrélées à l'énergie par impulsion laser. Aucune différence n'est observée entre les résultats obtenus sous vide et à pression atmosphérique. Dans cette gamme d'énergie, l'ablation laser est totalement pilotée par les caractéristiques du faisceau laser à la surface du matériau. L'efficacité d'ablation du cuivre a aussi pu être calculée pour ce régime de fonctionnement, elle vaut $0,15 \pm 0,03$ atome/photon sous pression atmosphérique et dans nos conditions expérimentales. Au-delà de ce régime d'énergie, la même tendance est constatée pour les résultats obtenus dans le vide. Par contre, une saturation du volume et de la profondeur du cratère est observée sous pression atmosphérique, due à un écrantage et à une modification de la propagation du faisceau laser par le plasma. L'ablation laser est alors beaucoup moins bien maîtrisée dans ce régime.

Finalement, le régime d'éclairement compris entre 5 et 40 GW.cm⁻² est le plus favorable pour un contrôle de l'interaction laser-matière par l'utilisateur. Ainsi, l'efficacité d'ablation a été déterminée dans ce régime pour huit alliages métalliques. Grâce à ces données, un modèle opérationnel empirique de prédiction de l'efficacité d'ablation des métaux a été construit sur la base de certaines propriétés thermo-physiques et optiques des matériaux étudiés. À partir de ce modèle, les efficacités d'ablation de l'uranium et du plutonium ont été estimées ainsi que celles de leurs matériaux de substitution non nucléaires. Ces matériaux sont respectivement le titane et l'acier inoxydable.

Le titane et l'acier inoxydable, auxquels sont ajoutés le cuivre et l'aluminium, ont ensuite été utilisés pour la poursuite du développement analytique mis en place dans la thèse. Ces deux derniers matériaux ont été choisis en complément pour l'étude sur le transfert d'étalonnage. Quatre éléments d'intérêt analytique ont été sélectionnés pour cette étude. Il s'agissait du fer, du vanadium, du nickel et du manganèse. Des étalons certifiés de chaque matrice contenant ces éléments ont été approvisionnés et analysés.

Dans un premier temps, les raies d'émission d'intérêt pour l'analyse quantitative ont été définies. Le but était d'identifier une raie d'émission par élément (au minimum) commune à chaque matrice en prévision de l'étude sur le transfert d'étalonnage. Pour cela, une présélection a été mise en place en prenant en compte l'intensité des raies de l'élément et de la matrice, ainsi que la différence de longueurs d'onde entre les deux raies d'émission. Une étude des interférences spectrales entre les différents éléments et une autre sur les sources de bruit possibles ont permis d'affiner la sélection des raies d'émission. Ainsi, une raie pour chaque élément d'intérêt a été identifiée. Dans tous les cas, la raie retenue est située dans le domaine de longueur d'onde de l'Ultra-Violet. En raison des interférences

spectrales, aucune raie VUV favorable simultanément pour les quatre matrices n'a pu être sélectionnée pour l'analyse quantitative.

Après une optimisation des conditions expérimentales, deux méthodes d'étalonnage, soit direct, soit utilisant un étalon interne sous la forme d'une raie de la matrice, ont permis de déterminer les performances analytiques du montage expérimental.

Un grand nombre de droites d'étalonnage direct obtenues pour les matrices cuivre et titane présentent une bonne linéarité. Les données expérimentales pour les deux autres matrices ne sont pas suffisamment exploitables avec cette méthode de quantification. Néanmoins, ce travail a mis en évidence une nette amélioration de la qualité des droites et des limites de détection et de quantification par l'étalonnage interne, confirmant ainsi que la masse ablatée est le principal facteur de correction des variations de signal analytique pour une matrice donnée. Les limites de détection et de quantification du fer, du nickel et du vanadium issues de l'analyse des matrices cuivre et titane (matériau de substitution de l'uranium) sont de l'ordre de quelques centaines de ppm, ce qui valide ainsi l'objectif d'une quantification des impuretés à une concentration comprise entre 500 et 5000 ppm. L'incertitude est inférieure à 3 % pour l'élément nickel dans les matrices titane et cuivre et pour l'élément manganèse dans la matrice titane. Elle est comprise entre 4 % et 8 % pour l'élément fer dans trois matrices (titane, cuivre et aluminium) et pour l'élément vanadium dans la matrice titane.

Un transfert d'étalonnage a également été étudié. Une normalisation du signal net par l'efficacité d'ablation a été proposée pour l'élément nickel mesuré dans trois matrices. Les résultats obtenus ont montré que cette normalisation n'est pas valide avec nos données expérimentales. Des hypothèses sont émises pour expliquer ces résultats. La variation de la température du plasma sur le signal n'est peut-être pas à exclure entre deux matrices différentes. Un couplage plasma/spectromètre variable d'une matrice à une autre est également à envisager. Nous pouvons également émettre l'hypothèse que la durée d'émission du plasma soit potentiellement différente en fonction des matrices.

La dernière étape consiste à appliquer le développement analytique de l'identification des raies d'émission à la détermination des performances pour l'analyse des matériaux nucléaires. Les données ainsi obtenues pourront servir pour la suite de l'étude sur le transfert d'étalonnage ou pour ses solutions alternatives. Cette dernière étape n'a pas pu être réalisée pendant la thèse pour des raisons de disponibilité des matériaux nucléaires. Cependant, des échantillons d'uranium appauvri métalliques pourront être fournis par le CEA Valduc et être analysés par LIBS-VUV. La préparation de cette expérience a en effet déjà été réalisée pendant la thèse. La géométrie des échantillons a été optimisée pour répondre aux réglementations en vigueur sur la limite d'activité autorisée. De plus, un conteneur sous vide pour le transport et l'analyse de ces matériaux a été fabriqué selon un cahier des charges précis correspondant à nos besoins (protection du personnel, analyse par LIBS-VUV).

Bien que le domaine VUV ait été finalement exclu en raison des interférences spectrales identifiées pour les quatre matrices étudiées, il faut souligner que cette limitation est propre à chaque matrice et par conséquent, que l'intérêt potentiel de la LIBS-VUV pour l'analyse des matériaux nucléaires persiste. Cet intérêt pourra être évalué dès l'obtention des premiers spectres d'uranium.

Les résultats obtenus par ce travail de thèse permettent de répondre partiellement au besoin exprimé par le CEA Valduc. Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour compléter nos données. Des expériences sur des matériaux nucléaires pourront achever la démarche analytique mise en place avant l'analyse de ces matériaux sur ligne de production. Des essais sur de telles matrices permettront également de déterminer leur efficacité d'ablation et ainsi améliorer et/ou confirmer notre modèle opérationnel empirique de prédiction de l'efficacité d'ablation. Par ailleurs, ce modèle peut faire l'objet d'une étude complémentaire pour le faire évoluer et pour une compréhension plus poussée de la relation entre certains paramètres physiques des matériaux et l'efficacité d'ablation. L'insertion d'autres matériaux dans ce modèle pourrait aussi le renforcer.

En ce qui concerne la partie analytique, une optimisation des conditions expérimentales pour chaque matrice est à envisager pour améliorer les performances analytiques obtenues pour la matrice aluminium par exemple. L'étude sur le transfert d'étalonnage est à approfondir. Une vérification simple d'une des hypothèses formulées consisterait à utiliser une fibre optique pour intégrer spatialement l'émission du plasma. La durée d'émission du plasma peut par exemple être vérifiée avec un photomultiplicateur. Quoiqu'il en soit, dans le cas où le transfert d'étalonnage ne fonctionne pas, des solutions alternatives peuvent être proposées. Par exemple, un facteur correctif correspondant au rapport des pentes d'étalonnage pourrait être appliqué. La chimiométrie peut aussi être utilisée pour détecter les éventuelles interférences non-visibles par la méthode utilisée dans la thèse et ainsi corriger les droites d'étalonnage. Les différentes hypothèses peuvent être testées et permettront sans doute de développer une normalisation adaptée à nos données expérimentales. En cas d'échec du transfert d'étalonnage, les solutions alternatives proposées sont à étudier.

D'autres travaux doivent aussi être réalisés avant une intégration en boîte à gants. En effet, un point critique sur le montage expérimental a été identifié : il s'agit du réglage du miroir de collecte de la lumière émise par le plasma. Cette partie du montage nécessite encore quelques améliorations pour rendre l'ensemble fiable. L'automatisation est à l'heure actuelle partielle. L'interface Labview développée pendant la thèse doit être complétée pour que les paramètres d'acquisition des spectres, l'acquisition elle-même et le traitement des données ne soient gérés que par une seule interface informatique. Enfin, une intégration du montage expérimental en boîte à gants est à prévoir pour la poursuite des études sur matériaux nucléaires.

Bibliographie

- [1] P. Pradel, J. Parisot, B. Bonin, M. Beauvy, G. Berthoud, M. Defranceschi, G. Ducros, Y. Guérin, C. Latgé, Y. Limoge, C. Madic, P. Moisy, G. Santarini, J. Seiler, P. Sollogoub, E. Vernaz, E. Abonneau, P. Baron, C. Berthon, L. Berthon and A. Béziat, "Monographie DEN : Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé," CEA Saclay et Groupe Moniteur, Paris, (2008).
- [2] V. Lavoine, "Utilisation de la Spectroscopie à Décharge Luminescente comme technique d'analyse novatrice pour doser les éléments carbone, hydrogène, oxygène et azote dans les matériaux nucléaires," PhD thesis, Université de Bourgogne, (2003).
- [3] K. Govindaraju and M. Vernet, "Mise en solution des matériaux avant analyse," *Techniques de l'ingénieur*, (1993).
- [4] G. Ramanaiah, "Determination of yttrium, scandium and other rare earth element in uranium-rich geological materials by ICP-AES," *Talanta*, vol. 46, pp. 533-540, (1998).
- [5] M. Gopalkrishnan, K. Radhakrishnan, P. Dhami, V. Kulkarni, M. Joshi, A. Patwardhan, A. Ramanujam and J. Mathur, "Determination of trace impurities in uranium, thorium and plutonium matrices by solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry," *Talanta*, vol. 44, (1997).
- [6] C. Lee, M. Suh, K. Choi, J. Kim, Y. Park and W. Kim, "Determination of Ru, Rh, Pd, Te, Mo and Zr in spent pressurized water reactor fuels by ion exchange and extraction chromatographic separations and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis," *Analytica Chimica Acta*, vol. 475, pp. 171-179, (2003).
- [7] A. Aziz, S. Jan, F. Waqar, B. Mohammad, M. Hakim and W. Yawar, "Selective ion exchange separation of uranium from concomitant impurities in uranium materials and subsequent determination of the impurities by ICP-OES," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 284, (2010).
- [8] D. Mohammad, S. Hussain and K. Anwar, "Determination of Aluminium, Iron and Titanium In Uranium Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-spectrometry," *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 13, (1991).
- [9] A. Sengupta, M. Kulkarni and S. Godbole, "Analytical application of DHOA for the determination of trace metallic constituents in U based fuel materials by ICP-AES," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 289, pp. 961-965, (2011).
- [10] A. Sengupta, V. Adya, R. Acharya, P. Mohapatra and V. Manchanda, "Characterization of purified (241)Am for common impurities by instrumental neutron activation analysis," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 287, pp. 281-285, (2011).
- [11] S. Marin, S. Cornejo, C. Jara and N. Duran, "Determination of trace level impurities in uranium compounds by ICP-AES after organic extraction," *Journal of Analytical*

- Chemistry*, vol. 355, (1996).
- [12] F. Rouessac and A. Rouessac, *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes* 6ème édition, (2004).
- [13] T. Manning and W. Grow, "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry," *The Chemical Educator*, vol. 2, (1997).
- [14] J. Moutte, "Notes sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma," Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [15] P. Goodall and S. Johnson, "Laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of lanthanides and uranium in fuel reconditioning materials: Problems, solutions and implications," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 11, (1996).
- [16] V. Lecourbe and J. Lener, "AA, ICP-OES, ICP-MS, Quelle(s) technique(s) choisir ? 2ème partie : aspects analytiques," *Spectra Analyse*, vol. 206, (1999).
- [17] M. Krachler and P. Carbol, "Validation of isotopic analysis of depleted, natural and enriched uranium using high resolution ICP-OES," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, (2011).
- [18] J. Laude and P. Chapon, "Spectrométrie de décharge luminescente," *Techniques de l'ingénieur*, vol. P2715, (2006).
- [19] M. Winchester and R. Payling, "Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 59, (2004).
- [20] J. Hubinois, "Adaptation d'un spectromètre d'émission optique à décharge luminescente radiofréquence (RF-GD-OES) pour l'analyse des éléments légers (C,N, O et H) dans les solides. Intégration en boîtes à gants pour l'analyse des matériaux nucléaires," PhD thesis, Université de Bourgogne, (2001).
- [21] D. Klemm, V. Hoffmann, K. Wetzig and J. Eckert, "DC- and RF-GD-OES measurements of absorbed organic monolayers on copper," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 395, (2009).
- [22] D. Klemm, V. Hoffmann and C. Edelmann, "Controlling of material analysers of the GD-OES type with help of pump-down curves," *Vacuum*, vol. 84, (2009).
- [23] A. Vazquez, A. Martin, J. Costa-Fernandez, J. Encinar, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, "Quantification of bromine in flame-retardant coatings by radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry," *Analytical and bioanalytical Chemistry*, vol. 389, pp. 683-690, (2007).
- [24] S. Schmitt, G. Gamez, V. Sivakov, M. Schubert, S. Christiansen and J. Michler, "Chemical and optical characterization of atomic layer deposition aluminium doped ZnO films for photovoltaics by glow discharge optical emission spectrometry," *Journal of*

- Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, (2011).
- [25] J. Pisonero, B. Fernandez, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, "Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films," *Tractrends In Analytical Chemistry*, vol. 25, (2006).
 - [26] G. Rossi and M. Mol, "Isotopic analysis of uranium by an optical spectral method - III. Determination of U235/U238 ratios with a hollow-cathode source and a direct-reading attachment," *Spectrochimica Acta*, vol. 24B, (1968).
 - [27] G. Rossi, "Isotopic analysis of uranium by an optical spectral method - IV. Study of the suitability of some uranium lines for the absolute determination of isotopic ratios," *Spectrochimica Acta*, vol. 26B, (1970).
 - [28] T. Nakahara, "Determination of phosphorus in steels and copper metals by vacuum ultraviolet atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 40, (1985).
 - [29] B. Zarcinas, "Comparison of the lead 168-nm and 220-nm analytical lines in high iron and aluminium matrices by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry," *Science of the Total Environment*, vol. 295, (2002).
 - [30] T. Hayakawa, F. Kikui and S. Ikeda, "The determination of I, P, B, S, As and Sn by inductively coupled plasma emission spectroscopy using lines at vacuum ultra-violet wavelengths," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 37, (1982).
 - [31] K. Kregel-Rothensee, U. Richter and P. Heitland, "Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 14, (1999).
 - [32] J. Despujols, "Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X.," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. P2695, (2000).
 - [33] A. I. Inc, "On-Line XRF Analyzer," *Metal Finishing*, vol. 95, (1997).
 - [34] D. Kalnicky and R. Singhvi, "Field portable XRF analysis of environmental samples," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 83, (2001).
 - [35] A. Turner, S. Comber, A. B. Rees, D. Gkiokas and K. Solman, "Metals in boat paint fragments from slipways, repair facilities and abandoned vessels: An evaluation using field portable XRF," *Talanta*, vol. 131, (2015).
 - [36] B. KanngieBer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff and B. Beckhoff, *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, Springer, (2006).
 - [37] M. Gazley, J. Vry, E. d. Plessis and M. Handler, "Application of portable X-ray fluorescence analyses to metabasalt stratigraphy, Plutonic Gold Mine, Western

- Australia," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 110, (2011).
- [38] L. Luo, B. Chu, Y. Li, T. Xu, X. Wang, J. Yuan, J. Sun, Y. Liu, Y. Bo, X. Zhan, S. Wang and L. Tang, "Determination of Pb, As, Cd and trace elements in polluted soils near a lead-zinc mine using polarized X-ray fluorescence spectrometry and the characteristics of the elemental distribution in the area," *X-ray Spectrometry*, vol. 41, (2012).
- [39] M. Nuevo and A. Sanchez, "Application of XRF spectrometry to the study of pigments in glazed ceramic pots," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 69, (2011).
- [40] N. Misra, "Total reflexion X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence characterizations of nuclear materials," *Pramana-journal of Physics*, vol. 76, (2011).
- [41] M. Scapin, V. Salvador, M. Cotrim, M. Pires and I. Sato, "Uncertainty measurement evaluation of WDXRF and EDXRF techniques for the Si and U-total determination in U3Si2 nuclear fuel," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 287, (2011).
- [42] M. Nicu, L. Ionascu, F. Dragolici, C. Turcanu and G. Rotarescu, "XRF application for diffusion studies in radioactive waste cemented matrix," *Romanian Journal of Physics*, vol. 52, (2007).
- [43] M. Moniruzzaman and J. Bellerby, "Use of UV-visible spectroscopy to monitor nitrocellulose degradation in thin films," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, (2008).
- [44] F. Denat, *Cours de spectrométrie UV-Visible*, Université de Bourgogne: ICMUB UMR 5260, (2010).
- [45] J. Warburton, N. Smith and K. Czerwinski, "Method for Online Process Monitoring for Use in Solvent Extraction and Actinide Separations," *Separation Science and Technology*, vol. 45, (2010).
- [46] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki and F. Abraham, "Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III)oxalates (An(IV)= Th, NP, U or Pu and An(III)= Pu or Am)," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, (2008).
- [47] S. Peper, L. Brodnax, S. Field, R. Zehnder, S. Valdez and W. Runde, "Kinetic study of the oxidative dissolution of UO₂ in aqueous carbonate media," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, (2004).
- [48] H. Moll, M. Merroun, C. Hennig, A. Rossberg, S. Selenska-Pobell and G. Bernhard, "The interaction of *Desulfovibrio aspoensis* DSM 10631 (T) with plutonium," *Radiochimica Acta*, vol. 94, (2006).
- [49] [Online]. Available:
<http://www.educnet.education.fr/rnchimie/phys/spectro/cours/spectro.htm>.

- [50] J. Burguera and M. Burguera, "Flow injection-electrothermal atomic absorption spectrometry configurations: recent developments and trends," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 56, 2001.
- [51] S. Barker, S. Johnson, G. Knighton, M. Sayer, B. Candee and V. Dimick, "Atomic absorption spectrometer modified for elemental determinations in radiological environment," *Applied Spectroscopy*, vol. 94, (1996).
- [52] T. Nguyen, T. Doan and T. V. Huynh, "Application of atomic absorption spectrometry for the quantitative determination of metallic impurities in pure uranium compounds," *Analytical Science: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, vol. 18, (2002).
- [53] B. Li, M. Luo, J. Li, W. Liu, Y. Sun and G. Guo, "Determination of cadmium and lead in high purity uranium compounds by flame atomic absorption spectrometry with on-line micro-column preconcentration by CL-7301 resin," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 278, (2008).
- [54] M. Sastry, M. Bhide, K. Savitri, Y. Babu and B. Joshi, "Electro-thermal Aas Studies of Sm, Eu, Dy, and Er Separated From Uranium," *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, vol. 298, (1979).
- [55] D. Goltz, D. Gregoire, J. Byrne and C. Chakrabarti, "Vaporization and Atomization of Uranium In A Graphite Tube Electrothermal Vaporizer - A Mechanistic Study Using Electrothermal Vaporization Inductively-coupled Plasma-mass Spectrometry and Graphite-furnace Atomic-absorption Spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 50, (1995).
- [56] B. Patel, N. Goyal, P. Purohit, A. Dhobale and B. Joshi, "Direct Determination of Magnesium, Manganese, Nickel and Zinc In Uranium By Electrothermal AAS," *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, vol. 315, (1983).
- [57] B. Patel, P. Bhatt, N. Gupta, M. Pawar and B. Joshi, "Electrothermal Atomic-absorption Spectrometry Determination of Cadmium, Chromium and Cobalt In Uranium Without Preliminary Separation," *Analytica Chimica Acta*, vol. 104, (1979).
- [58] N. Goyal, P. Purohit, A. Page and M. Sastry, "Atomization mechanism and determination of Ag, Be, Cd, Li, Na, Sn and Zn in uranium plutonium matrices by ETA-AAS," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 354, (1996).
- [59] N. Goyal, P. Purohit and A. Page, "On atomization of uranium in plutonium matrix using ETA-AAS," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 361, (1998).
- [60] N. Goyal, R. Agarwal, P. Purohit and S. Godbole, "Interpretation of (Pu, U) matrix effect on atomization of analytes during GF-AAS analysis," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 376, (2008).
- [61] H. Isnard, R. Brennetot, C. Caussignac, N. Caussignac and F. Chartier, "Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples

- by MC ICPMS," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 246, (2005).
- [62] J. Snow and J. Friedrich, "Multiple ion counting ICPMS double spike method for precise U isotopic analysis at ultra-trace levels," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 242, (2005).
- [63] J. Beker, H. Dietze, J. McLean and A. Montaser, "Ultratrace and isotope analysis of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using a direct injection high efficiency nebulizer," *Analytical Chemistry*, vol. 71, (1999).
- [64] O. O. Junior and J. Sarkis, "Determination of impurities in uranium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) by the matrix matching method," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 254, (2002).
- [65] F. Pilon, S. Lorthioir, J. Birolleau and S. Lafontan, "Determination of trace elements in radioactive and toxic materials by inductively coupled plasma mass spectrometry," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 11, (1996).
- [66] R. Jakopič, S. Richter, H. Kühn and Y. Aregbe, "Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in environmental reference materials and samples from Chernobyl by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and filament carburization," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, (2010).
- [67] J. Qiao, X. Hou, M. Miró and P. Roos, "Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 652, (2009).
- [68] S. Burger, S. Balsley, S. Baumann, J. Berger, S. Boulyga, J. Cunningham, S. Kappel, A. Koepf and J. Poths, "Uranium and plutonium analysis of nuclear material samples by multi-collector thermal ionisation mass spectrometry: Quality control, measurement uncertainty, and metrological traceability," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 311, (2012).
- [69] C. Lee, D. Suzuki, Y. Saito-Kokubu, F. Esaka, M. Magara and T. Kimura, "Simultaneous determination of plutonium and uranium isotope ratios in individual plutonium-uranium mixed particles by thermal ionization mass spectrometry," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 314, (2012).
- [70] F. Chartier, H. Isnard and A. Nonell, "Analyses isotopiques par spectrométrie de masse - Méthodes et applications," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. P3740, (2014).
- [71] M. Betti and L. d. I. Heras, "Glow discharge spectrometry for the characterization of nuclear and radioactively contaminated environmental samples," *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 59, (2004).
- [72] X. Hou and P. Roos, "Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples," *Analytica Chimica Acta*, vol. 608, (2008).

- [73] E. Garcia-Torano, "Current status of alpha-particle spectrometry," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 64, (2006).
- [74] A. Vascon, N. Wiehl, T. Reich, J. Drebert, K. Eberhardt and C. Düllmann, "The performance of thin layers produced by molecular plating as α -particle sources," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 721, (2013).
- [75] X.-g. Feng, Q.-g. He, J.-c. Wang and J. Chen, "The long-term stability on basic performances of a diisopropylnaphthalene-based liquid scintillation cocktail," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 70, (2012).
- [76] G. Jia and J. Jia, "Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 106, (2012).
- [77] A. Farsoni and D. Hamby, "A system for simultaneous beta and gamma spectroscopy," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 578, (2007).
- [78] B. Biard, "Quantitative analysis of the fission product distribution in a damaged fuel assembly using gamma-spectrometry and computed tomography for the Phébus FPT3 test," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 262, (2013).
- [79] C. Charalambousa, M. Aletraria, P. Pieraa, P. Nicolaidou-Kanaria, M. Efstathioub and I. Pashalidisb, "Uranium levels in Cypriot groundwater samples determined by ICP-MS and α -spectroscopy," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 116, (2013).
- [80] M. Seferinoğlu, N. Aslan, A. Kurt, P. E. Erden and H. Mert, "Determination of plutonium isotopes in bilberry using liquid scintillation spectrometry and alpha-particle spectrometry," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 87, (2014).
- [81] V. Zaichick and S. Zaichick, "The effect of age on Br, Ca, Cl, K, Mg, Mn, and Na mass fraction in pediatric and young adult prostate glands investigated by neutron activation analysis," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 82, (2013).
- [82] H. Bártoová, J. Kučera, L. Musílek and T. Trojek, "Comparative analysis of dose rates in bricks determined by neutron activation analysis, alpha counting and X-ray fluorescence analysis for the thermoluminescence fine grain dating method," vol. 104, (2014).
- [83] R. R. Greenberg, P. Bode and E. A. D. N. Fernandes, "Neutron activation analysis: A primary method of measurement," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 66, (2011).
- [84] S. Landsberger and R. Kapsimalis, "Comparison of neutron activation analysis techniques for the determination of uranium concentrations in geological and environmental materials," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 117, (2013).

- [85] J. Py, "Modélisation et développement d'un système d'analyse en ligne des transuraniens par spectrométrie de fluorescence X raies L," PhD Thesis, Université de Franche-Comté, (2014).
- [86] C. Brech, "Optical micromission stimulated by a ruby maser," *Applied Spectroscopy*, vol. 16, (1962).
- [87] J. Debras-Guédon and N. Liodec, "De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments," *C.R. Acad. Sci.*, vol. 257, (1963).
- [88] T. Maiman, "Stimulated Optical Radiation In Ruby," *Nature*, vol. 187, (1960).
- [89] T. Maiman, "Optical and Microwave-optical Experiments In Ruby," *Physical Review Letters*, vol. 4, (1960).
- [90] D. Cremers and L. Radziemski, "Detection of Chlorine and Fluorine In Air by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 55, (1983).
- [91] L. Radziemski, D. Cremers and T. Loree, "Detection of Beryllium by Laser-induced-breakdown Spectroscopy," *Spectrochimica acta Part B*, vol. 38, (1983).
- [92] T. Loree and L. Radziemski, "Laser-induced breakdown spectroscopy : Time-integrated applications," *Journal Plasma Chemistry Plasma Processing*, vol. 1, (1981).
- [93] L. Radziemski, "From LASER to LIBS, the path of technology development," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, (2002).
- [94] R. Noll, V. Sturm, M. Stepputat, A. Whitehouse, J. Young and P. Evans, "Industrial applications of LIBS," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) : Fundamentals and Applications*, Cambridge Univ Press, (2006), pp. 400-439.
- [95] S. Maurice and et al., "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description," *Space Science reviews*, vol. 170, (2012).
- [96] F. De Lucia and J. Gottfried, "Classification of explosive residues on organic substrates using laser induced breakdown spectroscopy," *Applied Optics*, vol. 51, (2012).
- [97] R. Chinni, D. Cremers, L. Radziemski, M. Bostian and C. Navarro-Northrup, "Detection of Uranium Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 63, (2009).
- [98] E. Judge, J. Barefield II, J. Berg, S. Clegg, G. Havrilla, V. Montoya, L. Le and L. Lopez, "Laser-induced breakdown spectroscopy measurements of uranium and thorium powders and uranium ore," *Spectrochimica Acta Part B*, Vols. 83-84, (2013).

- [99] D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part 2: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Applied Spectroscopy*, vol. 66, (2012).
- [100] R. Russo, "Laser Ablation," *Applied Spectroscopy*, vol. 49, (1995).
- [101] A. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) : Fundamentals and Applications*, Cambridge Univ Press, (2006).
- [102] C. Ducauze, *Chimie analytique, analyse chimique et chimiométrie : Concepts, démarche et méthodes*, Lavoisier, (2014).
- [103] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli and V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 65, (2010).
- [104] J. Andrade-Garda, *Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy*, Royal Society of Chemistry, (2013).
- [105] C. Stipe, B. Hensley, J. Boersema and S. Buckley, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel: A Comparison of Univariate and Multivariate Calibration Methods," *Applied Spectroscopy*, vol. 64, (2010).
- [106] C. Aragon, J. A. Aguilera and F. Penalba, "Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser," *Applied Spectroscopy*, vol. 53, (1999).
- [107] H. K. Li, M. Liu, Z. J. Chen and R. H. Li, "Quantitative analysis of impurities in aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy without internal calibration," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, (2008).
- [108] M. Sabsabi and P. Cielo, "Quantitative Analysis of Copper Alloys by Laser-produced Plasma Spectrometry," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 10, (1995).
- [109] W. T. Y. Mohamed, "Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera," *Optics and Laser Technology*, vol. 40, (2008).
- [110] M. A. Ismail, H. Imam, A. Elhassan, W. T. Youniss and M. A. Harith, "LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 19, (2004).
- [111] Ł. Łazarek, A. J. Antonczak, M. R. Wojcik, J. Drzymala and K. M. Abramski, "Evaluation of the laser-induced breakdown spectroscopy technique for determination of the chemical composition of copper concentrates," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 97, (2014).
- [112] C. Davies, H. Telle, D. Montgomery and R. Corbett, "Quantitative analysis using remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 50,

- (1995).
- [113] J. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga and J. Manrique, "Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, (2009).
- [114] R. Saad, "Études physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires," PhD thesis, Université de Bordeaux, (2014).
- [115] A. Eppler, D. Cremers, D. Hickmott, M. Ferris and A. Koskelo, "Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 50, (1996).
- [116] A. Ismael, "Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)," PhD thesis, Université Bordeaux I, (2011).
- [117] A. Sarkar, D. Alamelu and S. K. Aggarwal, "Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of uranium in thorium–uranium mixed oxide fuel materials," *Talanta*, vol. 78, (2009).
- [118] Y.-S. Kim, B.-Y. Han, H. Shin, H. Kim, E. Jung, J. Jung and S. Na, "Determination of uranium concentration in an ore sample using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 1, (2012).
- [119] P. Fichet, P. Mauchien and C. Moulin, "Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 53, (1999).
- [120] H. Zheng, F. Y. Yueh, T. Miller, J. P. Singh, K. E. Zeigler and J. C. Marra, "Analysis of plutonium oxide surrogate residue using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63, (2008).
- [121] X. Wang, V. Motto-Ros, G. Panczer, D. D. Ligny, J. Yu, J. Benoit, J. Dussossoy and S. Peugeot, "Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass–ceramic using micro laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 87, (2013).
- [122] E. Jung, D. Lee, J.-I. Yun, J. Kim, J. Yeon and K. Song, "Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 66, (2011).
- [123] J.-I. Yun, R. Klenze and J.-I. Kim, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt Simulants. Part II: Analyses of Molten Glass Samples," *Applied Spectroscopy*, vol. 56, (2002).
- [124] C. Maury, J.-B. Sirven, M. Tabarant, D. L'Hermite, J.-L. Courouau, C. Gallou, N. Caron, G. Moutiers and V. Cabuil, "Analysis of liquid sodium purity by laser-induced breakdown spectroscopy. Modeling and correction of signal fluctuation prior to

- quantitation of trace elements," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 82, (2013).
- [125] E. Vors and L. Salmon, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for carbon single shot analysis of micrometer-sized particles," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 385, (2006).
- [126] Y. I. Kim, D. J. Yoon, S. S. Lee, Y. H. Lee and K. B. Kim, "Application of laser-induced breakdown spectroscopy for detecting leakage of boric acid," *NDT & E International*, vol. 44, (2011).
- [127] J.-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz and S. Gossé, "Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 24, (2009).
- [128] CEA, «Le cycle du combustible nucléaire,» CEA, (2002).
- [129] A. Sarkar, A. Devanathan and S. Aggarwal, "Determination of trace constituents in thorium by laser induced breakdown spectrometry," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 384, (2009).
- [130] M. M. Tripathi, K. E. Eseller, F.-Y. Yueh and J. P. Singh, "Multivariate calibration of spectra obtained by Laser Induced Breakdown Spectroscopy of plutonium oxide surrogate residues," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, (2009).
- [131] D. Cremers, A. Beddingfield, R. Smithwick, R. Chinni, C. Jones, B. Beardsley and L. Karch, "Monitoring Uranium, Hydrogen, and Lithium and Their Isotopes Using a Compact Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Probe and High-Resolution Spectrometer," *Applied Spectroscopy*, vol. 66, (2012).
- [132] W. Pietsch, A. Petit and A. Briand, "Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma - basic investigations and analytical results," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 53, (1998).
- [133] G. Chan, X. Mao, I. Choi, A. Sarkar, O. Lam, D. Shuh and R. Russo, "Multiple emission line analysis for improved isotopic determination of uranium - a computer simulation study," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 89, (2013).
- [134] F. Doucet, G. Lithgow, R. Kosierb, P. Bouchard and M. Sabsabi, "Determination of isotope ratios using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, (2011).
- [135] C. Smith, M. Martinez, D. Veirs and D. Cremers, "Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, (2002).
- [136] R. E. Russo, A. A. Bol'shakov, X. Mao, C. P. McKay, D. L. Perry and O. Sorkhabi, "Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 66,

- (2011).
- [137] A. A. Bol'shakov, X. Mao, D. L. Perry and R. E. Russo, "Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry for Rare Isotopes of the Light Elements," *Spectroscopy*, vol. 29, (2014).
- [138] M. A. Khater, "Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 81, (2013).
- [139] J. Jasik, J. Heitz, J. D. Pedarnig and P. Veis, "Vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy analysis of polymers," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, (2009).
- [140] L. Radziemski, D. A. Cremers, K. Benelli, C. Khoo and R. D. Harris, "Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 60, (2005).
- [141] J. Novotný, M. Brada, M. Petrilak, D. Prochazka, K. Novotný, A. Hrdička and J. Kaiser, "A versatile interaction chamber for laser-based spectroscopic applications, with the emphasis on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 101, (2014).
- [142] M. A. Khater, "Characteristics and performance of a VUV spectrometer," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A*, vol. 714, (2013).
- [143] J. Bengoechea and E. T. Kennedy, "Time-integrated, spatially resolved plasma characterization of steel samples in the VUV," *Journal of Analytical atomic Spectrometry*, vol. 19, (2004).
- [144] I. Radivojevic, C. Haisch, R. Niessner, S. Florek, H. Becker-Ross and U. Panne, "Microanalysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet," *Analytical Chemistry*, vol. 76, (2004).
- [145] A. D. Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, S. Amoroso and O. D. Pascale, "Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 78, (2012).
- [146] J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois and P. Mauchien, "Characterization of Laser Ablation of Copper in the Irradiance Regime of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 101, (2014).
- [147] V. Sturm, L. Peter and R. Noll, "Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet," *Applied Spectroscopy*, vol. 54, (2000).
- [148] L. Peter, V. Sturm and R. Noll, "Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet," *Applied Optics*, vol. 42, (2003).

- [149] M. A. Khater, J. T. Costello and E. T. Kennedy, "Optimization of the Emission Characteristics of Laser-Produced Steel Plasmas in the Vacuum Ultraviolet: Significant Improvements in Carbon Detection Limits," *Applied Spectroscopy*, vol. 56, (2002).
- [150] I. Radivojevic, R. Niessner, C. Haisch, S. Florek, H. Becker-Ross and U. Panne, "Detection of bromine in thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 59, (2004).
- [151] R. C. Wiens, S. Maurice, B. Barraclough, M. Saccoccio, W. C. Barkley, J. F. B. III, S. Bender, J. Bernardin, D. Blaney, J. Blank, M. Bouyé, N. Bridges, N. Bultman, P. Caïs, R. C. Clanton, B. Clark, S. Clegg, A. Cousin, D. Cremers, A. Cros and L. DeFlore, "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests," *Space Science Reviews*, vol. 170, (2012).
- [152] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, "Characterization of laser-ablation plasmas," *Journal of Physics B - Atomic Molecular and Optical Physics*, vol. 32, (1999).
- [153] P. Fichet, J.-L. Lacour, D. Menut, P. Mauchien and Boiron, «Micro LIBS technique,» chez *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals et Applications*, Cambridge University Press, (2006), pp. 543-545.
- [154] J. Poirier, "Estimateurs et tests d'hypothèses," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. R250, (1992).
- [155] J.-B. Sirven and L. Durcudoy, "Dossier de sécurité de l'expérience LIBS-VUV Bât 467 - Inst 115," Note DCP/SEARS DO 342, (2013).
- [156] F. Boulanger, G. Chéroute and V. Jolivet, "Maîtrise statistique des processus - Utilisation des cartes de contrôle," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. R290, (2006).
- [157] M. Leroy, A. Boos, E. A. Maier and B. Griepink, "Qualité et assurance qualité en chimie analytique," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. P280, (1997).
- [158] R. d. C. Quinino, L. L. Ho and A. L. G. Trindade, "Estimation in X-bar control charts: effects and corrections," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 72, (2014).
- [159] D. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, (2010).
- [160] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi and G. Cristoforetti, "Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, (2002).
- [161] G. Cristoforetti, G. Lorenzetti, P. Benedetti, E. Tognoni, S. Legnaioli and V. Palleschi, "Effect of laser parameters on plasma shielding in single and double pulse configurations during the ablation of an aluminium target," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol.

- 42, (2009).
- [162] L. Cabalin and J. Laserna, "Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 53, (1998).
- [163] B. Salle, C. Chaleard, V. Detalle, J. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon and A. Semerok, "Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138, (1999).
- [164] A. Gojani and J. Yoh, "New ablation experiment aimed at metal expulsion at the hydrodynamic regime," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, (2009).
- [165] T. Labutin, A. Popov, V. Lednev and N. Zorov, "Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, (2009).
- [166] D. Bleiner, Z. Chen, D. Autrique and A. Bogaerts, "Role of laser-induced melting and vaporization of metals during ICP-MS and LIBS analysis, investigated with computer simulations and experiments," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 21, (2006).
- [167] G. Clair and D. L'Hermite, "1D modelling of nanosecond laser ablation of copper samples in argon at P=1 atm with a wavelength of 532 nm," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, (2011).
- [168] D. Autrique, G. Clair, D. L'Hermite, V. Alexiades, A. Bogaerts and B. Rethfeld, "The role of mass removal mechanisms in the onset of ns-laser induced plasma formation," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, (2013).
- [169] C. Chaléard, P. Mauchien, N. André, J. Uebbing, J. Lacour and C. Geertsen, "Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 12, (1997).
- [170] S. Gornushkin, I. Gornushkin, J. Anzano, B. Smith and J. Winefordner, "Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples," *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, (2002).
- [171] B. Sallé, J. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice and G. Manhès, "Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere," *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 61, (2006).
- [172] J. Kwak, C. Lenth, C. Salb, E. Ko, K. Kim and K. Park, "Quantitative analysis of arsenic in mine tailing soils using double pulse-laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 64, (2009).
- [173] K. Amponsah, N. Omenetto, B. Smith, I. Gornushkin and J. Winefordner, "Microchip laser ablation of metals: investigation of the ablation process in view of its application to

- laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 20, (2005).
- [174] M. Gondal, T. Hussain, Z. Yarnani and M. Baig, "The role of various binding materials for trace elemental analysis of powder samples using laser-induced breakdown spectroscopy," *Talanta*, vol. 72, (2007).
- [175] N. H. Cheung, "Spectroscopy of Laser Plumes for Atto-Mole and ng/g Elemental Analysis," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 42, (2007).
- [176] L. St-Onge, M. Sabsabi and P. Cielo, "Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode," *Spectroscopy Acta Part B*, vol. 53, (1998).
- [177] S. Z. Mortazavi, P. Parvin, M. R. M. Pour, A. Reyhani and A. Moosakhani, "Time-resolved evolution of metal plasma induced by Q-switched Nd:YAG and ArF-excimer lasers," *Optics and Laser Technology*, vol. 62, (2014).
- [178] H. Shakeel, M. Mumtaz, S. Shahzada, A. Nadeem and S. Haq, "Spectroscopic characterization of laser ablated silicon plasma," *Plasma Sources Science & Technology*, vol. 23, (2014).
- [179] M. Stafe, "Theoretical photo-thermo-hydrodynamic approach to the laser ablation of metals," *J. Appl. Phys.*, vol. 12, (2012).
- [180] I. Bozsoki, B. Balogh and P. Gordon, "355 nm nanosecond pulsed Nd:YAG laser profile measurement, metal thin film ablation and thermal simulation," *Opt. Laser Technol.*, vol. 43, (2011).
- [181] M. Stafe and C. Negutu, "Real-time monitoring of the pulsed laser ablation of metals using ablation plasma spectroscopy," *Plasma Chem. Plasma Process*, vol. 32, (2012).
- [182] J. Freeman, S. Harilal, P. Diwakar, B. Verhoff and A. Hassanein, "Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions," *Spectrochim. Acta B*, vol. 87, (2013).
- [183] J. Cowpe, J. Astin, R. Pilkington and A. Hill, "Temporally resolved laser induced plasma diagnostics of single crystal silicon-effects of ambient pressure," *Spectrochim. Acta B*, vol. 63, (2008).
- [184] A. Knight, N. Scherbarth, D. Cremers and M. Ferris, "Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration," *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, (2000).
- [185] A. Wynne and B. Stuart, "Rate dependence of short-pulse laser ablation of metals in air and vacuum," *Appl. Phys. A*, vol. 76, (2003).
- [186] I. Vladiu, M. Stafe, C. Negutu and I. Popescu, "Influence of the pulse number and fluence of a nanosecond laser on the ablation rate of metals, semiconductors and dielectrics," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 47, (2009).

- [187] H. Liu, X. Mao, J. Yoo and R. Russo, "Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon," *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 54, (1999).
- [188] A. Semerok, C. Chaleard, V. Detalle, J. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Salle, P. Palianov, M. Perdrix and G. Petite, "Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138, (1999).
- [189] C. Phipps, T. Turner, R. Harrison, G. York, W. Osborne, G. Anderson, X. Corlis, L. Haynes, H. Steele, K. Spicochi and T. King, "Impulse coupling to targets in vacuum by KrF, HF, and CO₂ single-pulse lasers," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, (1988).
- [190] X. Zeng, X. Mao, R. Greif and R. Russo, "Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, vol. 80, (2005).
- [191] T. Kononenko, S. Garnov, S. Klimentov, V. Konov, E. Loubnin, F. Dausinger, A. Raiber and C. Taut, "Laser ablation of metals and ceramics in picosecond-nanosecond pulsewidth in the presence of different ambient atmospheres," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 109, (1997).
- [192] B. Stipe, J. Choi, D. Lucas, C. Koshland and R. Sawyer, "Nanoparticle production by UV irradiation of combustion generated soot particles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 6, (2004).
- [193] W. Haynes, T. Bruno and D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 2012-2013.
- [194] J. Sirven, P. Mauchien and B. Sallé, "Analytical optimization of some parameters of a laser-induced breakdown spectroscopy experiment," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63, (2008).
- [195] O. Krokhin, "Self-regulating regime of plasma heating by laser radiation," *ZAMP*, vol. 16, (1965).
- [196] A. Caruso and R. Gratton, "Some properties of plasmas produced by irradiating light solids by laser pulses," *Plasma Physics*, vol. 10, (1968).
- [197] M. V. Allmen and A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials*, Springer, (1995).
- [198] CEA, Note technique DEN/DRCP/CETAMA/2011/01, (2011).
- [199] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels and A. Vertes, "Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 58, 2003.
- [200] S. Pereck, «Les éléments chimiques,» (2012-2013). [En ligne]. Available: <http://www.elementschimiques.fr>.

- [201] H.-J. Hagemann, W. Gudat and C. Kunz, "Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al_2O_3 ," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 65, (1975).
- [202] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd," *Physical Review B*, vol. 9, (1974).
- [203] B. Mookerji, M. Stratman, M. Wall and W. J. Siekhaus, "The optical constants of gallium stabilized delta-plutonium metal between 0.7 and 4.3 eV measured by spectroscopic ellipsometry using a double-windowed experimental chamber," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.1, (2007).
- [204] I. Choi, G. C.-Y. Chan, X. Mao, D. L. Perry and R. E. Russo, "Line Selection and Parameter Optimization for Trace Analysis of Uranium in Glass Matrices by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," *Applied Spectroscopy*, vol. 67, (2013).
- [205] A. Sarkar, D. Alamelu and S. K. Aggarwal, "Gallium quantification in solution by LIBS in the presence of bulk uranium," *Optics & Laser Technology*, vol. 44, (2012).
- [206] A. M. Popov, T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, I. V. Seliverstova, N. B. Zorov, I. A. Kal'ko, Y. N. Sidorina, I. A. Bugaev and Y. N. Nikolaev, "Determination of Ag, Cu, Mo and Pb in soils and ores by laser-induced breakdown spectrometry," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 29, (2014).
- [207] "Kurucz Database," [Online]. Available: <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>.
- [208] "NIST Atomic Spectra Database Lines Form," [Online]. Available: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [209] J. M. Mermet, P. Mauchien and J. L. Lacour, "Processing of shot-to-shot raw data to improve precision in laser-induced breakdown spectrometry microprobe," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63, (2008).
- [210] F. Vestin, M. Randelius and A. Bengtson, "Laser-induced breakdown spectroscopy applied on low-alloyed zinc samples," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 65, (2010).
- [211] A. J. Effenberger and J. R. Scott, "Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra," *Sensors*, vol. 10, (2010).
- [212] B. Shazia, F. Nazar, M. Khaliq and R. M. Shahid, "Influence of ambient gas and its pressure on the laser-induced breakdown spectroscopy and the surface morphology of laser-ablated Cd," *Applied Physics A*, vol. 107, (2012).
- [213] B. Sallé, D. A. Cremers, S. Maurice and R. C. Wiens, "Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 60, (2005).

- [214] V. K. Unnikrishnan, R. Nayak, V. B. Kartha, C. Santhosh, M. S. Sonavane, R. G. Yeotikar, M. L. Shah, G. P. Gupta and B. M. Suri, "Homogeneity testing and quantitative analysis of manganese (Mn) in vitrified Mn-doped glasses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *AIP Advances*, vol. 4, (2014).
- [215] T. Trejos and J. Almirall, "Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS - Part I. Micro-homogeneity study of glass and its application to the interpretation of forensic evidence," *Talanta*, vol. 67, (2005).
- [216] L. Arroyo, T. Trejos, P. R. Gardinali and Almirall, "Optimization and validation of a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, (2009).
- [217] K. Potter, H. Hagen, A. Kerren and P. Dannenmann, "Methods for Presenting Statistical Information: The Box Plot," *Visualization of Large and Unstructured Data Sets*, vol. 4, (2006).
- [218] J. R. Taylor, *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques*, DUNOD, (2000).
- [219] J.-M. Mermet, "Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept ?," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63, (2008).
- [220] N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin and A. M. Popov, "A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 65, (2010).
- [221] M. Sabsabi and P. Cielo, "Quantitative Analysis of Aluminium Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization," *Applied Spectroscopy*, vol. 49, no. 4, pp. 499-507, (1995).
- [222] C. M. Li, Z. M. Zou, X. Y. Yang, Z. Q. Hao, L. B. Guo, X. Y. Li, Y. F. Lu and X. Y. Zeng, "Quantitative analysis of phosphorus in steel using laser-induced breakdown spectroscopy in air atmosphere," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 29, (2014).
- [223] T. A. Labutin, A. M. Popov, S. M. Zaytseva, N. B. Zorov, M. V. Belkov, V. V. Kiris and S. N. Raikov, "Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 99, (2014).
- [224] T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, A. M. Popov, I. V. Seliverstova, S. E. Bozhenko and N. B. Zorov, "Comparison of the thermodynamic and correlation criteria for internal standard selection in laser-induced breakdown spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 87, (2013).
- [225] J. Feng, Z. Wang, Z. Li and W. Ni, "Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters,"

Spectrochimica Acta Part B, vol. 65, (2010).

- [226] J. Cowpe and R. Pilkington, "Swagelok Ultra-Torr based feed-through design for coupling optical fibre bundles into vacuum systems", *Vacuum*, vol. 82, (2008).

ANNEXE A : Composition élémentaire des MRC

Matrice TITANE :

Les valeurs entre parenthèses sont des estimations et sont données à titre d'information.

	BST26	BST80	BST81	IA271A	CRM090A	BST22	BSTSU-1	BSTSU-3
Al	0,002	0,0746	0,0664	5,28	(0,074)	0,004	6,11	0,13
B		0,0040	0,0082		0,00282		0,01	0,012
C	0,005	0,0166	0,0161	0,026		0,005	0,062	0,066
Co		0,0146	0,0395		0,0501		0,061	0,065
Cr	0,037	0,0050	0,0294	0,016	0,0533	1,22	0,07	0,063
Cu	0,037	0,0375	0,0244	0,004	0,0513	0,04	0,073	0,077
Fe	0,055	0,0093	0,1144	0,31	0,0563	1,19	0,22	0,10
H		0,0059	0,0035	0,013				
Mg	(<0,002)					<0,003	<0,005	<0,003
Mn	0,006	0,0244	0,0404	0,002	0,0314	2,02	0,065	0,064
Mo	0,028	0,0100	0,0279	0,011	0,0488	1,15	0,067	0,28
N	(0,005)	0,0041	0,0037	0,012		(0,01)	0,020	0,018
Nb	(<0,01)	0,0367	0,0191		(0,0492)	(<0,01)	0,068	0,066
Ni	0,002	0,0156	0,0090	0,035	0,0667	0,008	0,073	0,77
O	(0,069)	0,0768	0,0669	0,16		(0,09)	0,191	0,250
P				(0,002)			0,009	0,010
Pd		0,1424	0,0398				0,15	0,14
Ru		0,0469	0,0310				0,07	0,066
S	(0,001)			(0,002)		(0,002)	0,008	0,005
Si	(0,01)		0,0474	0,021	(0,05)	(0,02)	0,057	0,067
Sn	0,025	0,0257	0,0155	2,49	(0,071)	0,019	0,076	0,069
Ta							0,079	0,083
V	0,020	0,0446	0,0186	0,09	(0,057)	0,50	4,12	0,069
W	0,57	0,0174	0,0372		(0,050)	0,51	0,075	0,065
Y		0,0010	0,0017				0,009	0,008
Zr	0,005	0,0178	0,0163	0,015	(0,0436)	(<0,01)	0,068	0,065

Tableau 37 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Titane (version complète).

Matrice ALUMINIUM :

Les valeurs entre parenthèses sont des estimations et sont données à titre d'information.

	51XG00H2	637C/01	01002	311/01	124/04
Ag					0,0190
As	(0,005)				
B			<0,0002		0,0002
Be					0,0019
Bi	0,011				0,0151
Ca					0,0003
Cd	0,0031				0,0210
Ce					0,0451
Co					0,0201
Cr	0,0174	0,3514	0,062	0,095	0,0509
Cu	0,111	0,379	4,33	0,044	0,0533
Fe	0,356	0,377	0,076	0,21	0,145
Ga	0,011	0,0495			0,0365
La					0,0307
Mg	0,093	1,468	1,66	0,34	0,0558
Mn	0,154	0,304	0,305	0,42	0,0540
Ni	0,119	0,1026	0,203	0,050	0,0592
Pb	0,114	0,0200	0,0517	0,042	0,0232
Sb	0,0265		0,0403		0,0252
Si	0,350	1,5690	10,94	0,055	0,105
Sn	0,0065	0,0022	0,0242		0,0208
Ti	0,128	0,0648	0,2301	0,090	0,0505
V	0,0148	0,0291	0,125	0,059	0,0449
Zn	0,113	0,0011	0,2999	0,075	0,0515
Zr	0,0150	0,0515	0,239		0,0054

Tableau 38 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Aluminium (version complète).

Matrice CUIVRE :

Les valeurs entre parenthèses sont des estimations et sont données à titre d'information.

	CT1	CT2	CT3	CT4	CT5
Ag	0,057	0,042	0,026	0,016	0,0062
As	0,32	0,22	0,11	0,050	0,0056
B	0,024	0,033	0,00093	0,0042	(0,011)
Bi	0,018	0,013	0,0067	0,0043	0,0011
Co	0,051	0,033	0,013	0,011	0,0061
Fe	0,17	0,10	0,083	0,045	0,016
Ni	0,48	0,29	0,12	0,049	0,0095
P	0,082	0,059	0,038	0,020	0,0059
Pb	0,013	0,086	0,31	0,88	(1,48)
S	0,054	0,036	0,012	0,0060	0,0024
Sb	0,33	0,24	0,11	0,049	0,010
Se	0,062	0,041	0,018	0,011	0,0069
Sn	0,24	0,14	0,070	0,025	0,0070
Te	0,053	0,036	0,022	0,011	0,0064
Zn	0,28	0,19	0,11	0,045	0,0098

Tableau 39 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Cuivre (version complète).

Matrice ACIER INOXYDABLE :

Les valeurs entre parenthèses sont des estimations et sont données à titre d'information.

	1155	284-2	BSCA316-3	ECRM 289-1	BS85D
Al		0,0027	0,004	0,199	0,13
As	(0,01067)	0,0063	(0,006)	(0,0056)	0,006
B		0,0026	0,0005	0,0044	0,0006
Bi	(<0,0005)				
C	0,0445	0,0201	0,018	0,0489	0,049
Ca			0,0030		0,0004
Co	(0,109)	0,0525	0,22	0,065	0,97
Cr	18,37	16,811	17,49	14,63	17,09
Cu	0,175	0,1831	0,43		0,45
Mn	1,619	1,745	1,60	1,016	1,69
Mo	(2,26)	2,111	2,04	1,102	0,59
N	(0,04)	0,0151	0,058		0,016
Nb			0,031		0,065
Ni	12,35	10,72	11,26	24,68	10,03
O		0,0099	0,0026		0,0014
P	(0,02)	0,0258	0,027	0,0114	0,025
Pb	(0,001)			(0,0008)	0,0004
S	0,0175	0,0237	0,024	0,0027	0,024
Sb			(0,0018)	(0,0013)	0,001
Si	(0,5093)	0,537	0,49	0,531	0,55
Sn		0,0047	0,010	0,111	(0,006)
Ti		0,191	0,033	2,01	0,48
V	0,050	0,0425	0,063	0,260	0,134
W	(0,11)		0,050		0,06

Tableau 40 : Composition élémentaire en % massique des étalons certifiés Acier inoxydable (version complète).

